N° 1547

THÈSE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard MAEDER
Ingénieur Arts et Métiers

Sujet de la Thèse :

TRANSFORMATIONS STRUCTURALES D'UN ACIER MARAGING A 18% Ni + 9% Co + 5% Mo AU COURS DE TRAITEMENTS THERMIQUES EN DESSOUS ET AU-DESSUS DE A_s, ET DE CYCLES THERMIQUES CUMULES.

Proposition donnée par la Faculté

SOUTENUE LE 10 Octobre 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRESIDENT : M. P. LACOMBE

EXAMINATEURS : M. R. FAIVRE
M. G. CIZERON
M. R. CASTRO
M. L. FEUVRAIS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard MAEDER
Ingénieur Arts et Métiers

Sujet de la Thèse :

TRANSFORMATIONS STRUCTURALES D'UN ACIER MARAGING A 18% Ni + 9% Co + 5% Mo AU COURS DE TRAITEMENTS THERMIQUES EN DESSOUS ET AU-DESSUS DE A_s, ET DE CYCLES THERMIQUES CUMULÉS.

Proposition donnée par la Faculté

SOUTENUE LE 10 Octobre 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRÉSIDENT	:	M. P.	LACOMBE
EXAMINATEURS		M. R.	FAIVRE
		M. G.	CIZERON
		M. R.	CASTRO
		M. L.	FEUVRAIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548106_0034

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans les laboratoires de métallurgie de l'Université PARIS-SUD (Centre d'ORSAY) et de l'I.N.S.T.N. de SACLAY sous la Direction de Monsieur le Professeur LACOMBE.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur P. LACOMBE, Professeur à l'Université PARIS-SUD, de nous avoir accueilli dans son laboratoire. Nous lui exprimons notre respectueuse gratitude pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail et pour les conseils et les encouragements qu'il nous a toujours prodigués.

Monsieur le Professeur R. FAIVRE, Directeur Scientifique de l'E.N.S. des Mines de NANCY a bien voulu nous faire l'honneur d'examiner notre travail et de faire partie de notre jury. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur le Professeur G. CIZERON, Professeur à l'Université PARIS-SUD, nous a fait découvrir la Métallurgie par l'enseignement qu'il dispensait au cours de Génie Atomique de l'I.N.S.T.N. de SACLAY. C'est lui qui, alors que nous étions destiné au métier d'ingénieur, nous a permis de nous orienter vers celui d'enseignant et de chercheur. Il n'a pas cessé de guider nos recherches et de nous prodiguer les meilleurs conseils. Nous lui exprimons notre sincère reconnaissance.

Nous sommes particulièrement sensible à l'honneur que nous fait Monsieur CASTRO, Directeur Scientifique honoraire de la Société UGINE-ACIERS, en se joignant à notre jury de thèse.

Monsieur le Professeur L. FEUVRAIS, Directeur de l'E.N.S. d'Arts et Métiers, a bien voulu nous conserver la confiance que nous avait témoignée son prédécesseur -Monsieur WATTEBLED- en nous accueillant comme enseignant dans son établissement. Nous sommes heureux qu'il ait pu se joindre à notre jury et nous l'en remercions très vivement.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements à Mademoiselle C. SERVANT, Chargée de Recherches au C.N.R.S., avec laquelle nous avons travaillé depuis

.../...

l'origine de cette étude. Nous ne saurions dire l'importance de sa participation, grâce aux nombreuses discussions que nous avons eues et en raison des nombreux services qu'elle nous a rendus.

C'est avec grand plaisir que nous remercions Monsieur C. SEVERAC, pour son amicale collaboration dans diverses expérimentations et en particulier dans la préparation des lames minces et leur observation en microscopie électronique. Dans ce même domaine, nous remercions Monsieur Ph. MAIRE du C.E.N. SACLAY, pour les observations qu'il nous a permis de faire au microscope électronique Philips EM 300.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades chercheurs et techniciens des laboratoires d'ORSAY et de SACLAY où nous avons effectué notre recherche, ainsi qu'à toutes les personnes de l'E.N.S. d'Arts et Métiers auxquelles nous avons fait appel pour la mise en forme de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION p. 1

CHAPITRE I : ALLIAGES ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES p. 5

I.1.- CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES ETUDIES p. 5

I.1.1.- Composition p. 5

I.1.2.- Etat structural de départ

I.1.2.1.- Rappels bibliographiques p. 7

a) Diagramme Fe-Ni

b) Diagrammes Fe-Ni-Co et Fe-Ni-Mo

I.1.2.2.- Structure de référence de l'acier maraging à 18 % de nickel p. 9

I.2.- METHODES EXPERIMENTALES p. 13

I.2.1.- Méthodes thermiques p. 13

I.2.1.1.- Dilatométrie p. 13

a) Les essais dilatométriques à 300°C,h^{-1}

b) Les essais dilatométriques à vitesse rapide

I.2.1.2. - Analyse thermique différentielle (A T D) p. 15

I.2.1.3.- Thermomagnétométrie p. 16

I.2.1.4.- Thermorésistivité p. 16

I.2.2.- Rayons X p. 17

I.2.2.1- Diffraction p. 17

a) Dosage d'austénite résiduelle

b) Analyse des profils de pic

I.2.2.2.- Diffusion des rayons X aux petits angles p. 20

a) Préparation des échantillons

b) Montage utilisé

I.2.3.- Examens de la microstructure p. 22

I.2.3.1.- Microscopie optique p. 22

a) Microscopie classique

b) Microscopie à chaud

I.2.3.2.- Microscopie électronique p. 23
a) Préparation des échantillons
b) Observations des échantillons

I.2.4.- Essais mécaniques p. 24

I.2.4.1.- Dureté Vickers p. 24

I.2.4.2.- Essais de traction p. 24

CHAPITRE II : TRANSFORMATIONS STRUCTURALES AU COURS DE MAINTIENS ISOTHERMES p. 27

II.1.- INTRODUCTION p. 27

II.2.- PRECIPITATION p. 30

II.2.1.- Etude cinétique

II.2.1.1.- Equation des courbes d'évolution p. 30

II.2.1.2.- Energie d'activation apparente associée au phénomène de précipitation p. 31

II.2.1.3.- Résultats p. 32
a) Dureté et dilatométrie
b) Résistivité

II.2.2.- Etude des précipités p. 49

II.2.2.1.- Microscopie électronique p. 49
a) Le premier stade de la précipitation
b) Le deuxième stade de la précipitation

II.2.2.2.- Diffusion des rayons X aux petits angles p. 55
a) Acier homogénéisé à 1000°C et acier ayant subi un simple chauffage jusqu'à 396°C
b) Acier vieilli pendant des temps croissants à 396°C
c) Comparaison de résultats obtenus avec ceux fournis par l'alliage quaternaire Fe Ni Co Mo

II.3.- FORMATION DE L'AUSTENITE DE REVERSION p.61

II.3.1.- Introduction p. 61

II.3.2.- Etude cinétique p. 67

II.3.3.- Structure de l'austénite de réversion p. 69

II.3.3.1.- Microscopie optique p. 69

II.3.3.2.- Microscopie électronique p. 71

II.4.- CONCLUSION DU CHAPITRE II p. 73

CHAPITRE III : TRANSFORMATIONS STRUCTURALES AU COURS D'UN CHAUFFAGE ANISOTHERME ET DE CYCLES THERMIQUES CUMULES p.77

III.1.- INTRODUCTION p. 77

III.2.- TRANSFORMATIONS STRUCTURALES SE PRODUISANT AVANT LE POINT A_S p. 79

III.2.1.- Chauffage à 300°C h^{-1} p. 79

III.2.1.1.- Essais d'analyse thermique différentielle p. 81

III.2.1.2.- Microscopie électronique p. 81

III.2.1.3.- Interprétation p. 84

III.2.2.- Chauffage à vitesse rapide ($> 30°C.min^{-1}$) p. 86

III.3.- TRANSFORMATION AUSTENITIQUE M $\longrightarrow \gamma$ p. 87

III.3.1.- Etude bibliographique p. 89

III.3.1.1.- Influence de la vitesse de chauffage p. 89

III.3.1.2.- Evolution des points de transformation M_S et A_S p. 96

III.3.1.2.1.- Evolution de la composition des phases en présence

III.3.1.2.2.- Modification de l'état structural des phases en présence

III.3.2.- Transformation à vitesse modérée ($300°C.h^{-1}$) p. 103

III.3.2.1.- Interprétation proposée p. 103

III.3.2.2.- Expériences complémentaires de dilatométrie p. 103

III.3.2.2.1.- Refroidissements à vitesse rapide à partir de températures supérieures à A_S

III.3.2.2.2.- Réchauffages à vitesse rapide après les traitements décrits au § III.3.2.2.1.

III.3.2.2.3.- Comparaison avec les courbes obtenues après formation de γ_r par maintien isotherme

III.2.3.- Expériences complémentaires d'A T D p. 111

III.2.4.- Conclusion partielle p. 113

III.3.3.- Transformation à vitesse rapide ($\simeq 1000°C.min^{-1}$) p. 113

III.3.3.1.- Trempe à partir de l'intervalle A_S - A_f p. 115

III.3.3.1.1.- Courbes dilatométriques de refroidissement

III.3.3.1.2.- Courbes dilatométriques de réchauffage

III.3.3.1.3.- Courbes thermomagnétométriques de réchauffage

III.3.3.2.- Microscopie optique à chaud p. 119

III.3.3.3.- Discussion p. 123

a)-Arguments en faveur d'une transformation par diffusion

b) Arguments en faveur d'une transformation par cisaillement

c) Conclusion partielle

III.4.- CYCLES THERMIQUES CUMULES A VITESSE RAPIDE ($\simeq 1000°C.min^{-1}$) p. 115

III.4.1.- Introduction p. 125

III.4.2.- Mise en évidence par dilatométrie des phénomènes observés p. 127

III.4.2.1.- Influence du nombre de cycles p. 127

III.4.2.2.- Influence de la température de cyclage p. 129

III.4.2.3.- Influence du temps de maintien à la température de cyclage p. 129

III.4.2.4.- Rétention d'austénite à la température ambiante p. 131

III.4.2.5.- Discussion p. 132

III.4.3.- Analyse des profils de diffraction X p. 133

III.4.3.1.- Introduction p. 133

III.4.3.2.- Taille de domaines cohérents et distorsion du réseau p. 133

III.4.3.3.- Résultats p. 135

III.4.3.4.- Discussion p. 136

III.4.4.- Structure micrographique après cyclage p. 139

III.4.4.1.- Examens par micrographie optique p. 139

III.4.4.2.- Examens au microscope électronique p. 141
a) Vitesse de cyclage de $30°C.s^{-1}$
b) Vitesse de cyclage inférieure à $1000°C.\ min^{-1}$

III.4.4.3.- Discussion p. 148

III.4.5.- Interprétation proposée p. 150

III.4.6.- Expériences complémentaires p. 153

III.4.6.1.- Thermomagnétométrie p. 153

III.4.6.2.- Analyse thermique différentielle p. 155

III.4.6.3.- Dilatométrie p. 156

III.4.6.3.1.- Evolution du point A_f

III.4.6.3.2.- Influence du degré d'homogénéisation réalisé pendant le chauffage après A_f

III.4.6.3.3.- Chauffages effectués à différentes vitesses sur des échantillons ayant subi au préalable 10 cycles à 735°C

III.4.6.3.4.- Traitements en dessous de 0°C

III.4.6.4. Dureté p. 161
a) Dureté après n cycles effectués à 370°C.min^{-1} et 1320°C. min^{-1}
b) Effets d'un revenu isotherme à 480°C
c) Micrographies électroniques
III.4.6.5.- Cyclage thermique d'alliages Fe-Ni, Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Co-Mo p. 167

III.5.- CONCLUSION DU CHAPITRE III p. 170

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ALLIAGE p. 173

IV.1.- INTRODUCTION p. 173

IV.2.- CARACTERISTIQUES GENERALES p. 173

IV.2.1.- Essais de traction à 25°C p. 173
IV.2.1.1.- Après maintiens isothermes à différentes températures p. 173
a) Traitements préalables n'entraînant pas la formation d'austénite de réversion
b) Traitements préalables entraînant la formation d'austénite de réversion
IV.2.1.2.- Après cyclage thermique p. 179

IV.2.2.- Essais de traction à chaud sur les états structuraux précédemment considérés p. 181
IV.2.2.1. Après maintiens isothermes à différentes températures p. 181
a) Traitements préalables n'entraînant pas la formation d'austénite de réversion
b) Traitements préalables entraînant la formation d'austénite de réversion
IV.2.2.2.- Après cyclage thermique p. 186

IV.3.- PHENOMENE PORTEVIN - LE CHATELIER p. 187

IV.3.1.- Description du phénomène dans le cas de l'acier maraging p. 187

IV.3.2.- Influence de la température et de la vitesse de traction p. 189

IV.3.2.1.- Sur σ et ε p. 189

IV.3.2.2.- Sur la forme et le nombre de crochets p. 191

a) Influence de la vitesse de traction

b) Influence de la température

IV.3.3.- Influence du temps et de la température de vieillissement p. 193

IV.3.3.1.- Influence du temps de vieillissement p. 193

IV.3.3.2.- Influence de la température de vieillissement p. 193

IV.3.4.- Discussion et interprétation des résultats p. 195

IV.4. CONCLUSION DU CHAPITRE IV p. 205

CONCLUSIONS GENERALES p. 207

BIBLIOGRAPHIE p. 211

ANNEXES

I- Composition, propriétés, applications des aciers maraging à 18 % Ni p. 219

II Dédoublement du profil dû à $K\alpha_1\alpha_2$ p. 223

III Dépouillement des courbes expérimentales suivant l'équation de JOHNSON-MEHL p. 225

IV A) Nature des précipités dans les aciers de type maraging d'après la littérature p. 228

B) Distances interréticulaires des différents précipités susceptibles de se former dans les aciers maraging p. 230

Bibliographie annexe p. 231

NOTATIONS EMPLOYEES

M	phase martensitique C. C.
γ	phase austénitique C. F. C.
M_p, γ_p	phases M ou γ appauvries (en éléments abaissant le point M_s de γ tels que Mo, Ti, Ni)
M_r, γ_r	phases M ou γ enrichies (en éléments abaissant le point M_s de γ tels que Mo, Ti, Ni)
M_s	Point de début de transformation martensitique au refroidissement
M_f	Point de fin de transformation martensitique au refroidissement
A_s	Point de début de transformation austénitique au chauffage
A_f	Point de fin de transformation austénitique au chauffage
θ	Température en °C
T	Température en °K
t	temps
θ_{A_s}, θ_{A_f}, θ_{M_s}, θ_{M_f}	températures des points A_s, A_f, M_s, M_f
V_{ch}	vitesse moyenne de chauffage
V_{ref}	vitesse moyenne de refroidissement
M_{s_0} , M_{f_0}	points M_s et M_f d'un alliage homogénéisé à haute température
θ_c	température de cyclage thermique = température maximale atteinte au cours des cycles thermiques cumulés
A_{s_n}, A_{f_n}, M_{s_n}, M_{f_n}	points A_s, A_f et M_s, M_f obtenus respectivement au cours du n ième chauffage et du n ième refroidissement lors du n ième cycle thermique.

TRANSFORMATIONS STRUCTURALES D'UN ACIER MARAGING A 18 % Ni + 9 % Co + 5 % Mo AU COURS DE TRAITEMENTS THERMIQUES EN DESSOUS ET AU-DESSUS DE As, ET DE CYCLES THERMIQUES CUMULES.

INTRODUCTION

Les aciers "MARAGING" sont des aciers à haute résistance, à base Fer-Nickel ($6\ \% < Ni < 30\ \%$) dans lesquels la teneur en carbone est aussi faible que possible ($< 0{,}03\ \%$), et auxquels ont été incorporés des éléments tels que le cobalt, le molybdène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le vanadium...L'origine de l'appellation "MARAGING" provient du traitement particulier de vieillissement que l'on impose à l'alliage à l'état martensitique (MARtensite-AGING). Lors de ce traitement, il se produit une très fine précipitation de composés intermétalliques, sans pour autant qu'il y ait réversion de la martensite en austénite en raison de la faible teneur en carbone ; de ce fait, les aciers ainsi traités acquièrent des propriétés mécaniques remarquables : $R \simeq 200$ hbar, $A \simeq 10\ \%$ après vieillissement classique de 3 heures à 480 °C.

En 1952 C. BIEBER, qui étudiait alors des alliages magnétiques (Alnico), fut amené à s'intéresser au système Fe-Ni-Al. Ce n'est cependant que vers 1958 que furent développés les premiers aciers maraging. Les

premières nuances (1,2) à 20 et 25 % de nickel, avec des additions d'aluminium, de niobium ou de titane, furent rapidement abandonnées à cause de leur mauvaise tenue à la corrosion sous contrainte. Vers 1960, R. F. DECKER et al. (3) montrèrent que des additions de cobalt, combinées avec de faibles quantités de molybdène et de titane, amélioraient considérablement les caractéristiques mécaniques.

Par suite, en se basant sur ces travaux, différentes nuances actuelles contenant 18 % de nickel ont été développées. Bien que de nombreuses études se poursuivent sur la mise au point de nouvelles nuances, il semble cependant que l'emploi de l'acier maraging soit actuellement limité par des problèmes liés à la corrosion sous contrainte (4), à la fragilisation par l'hydrogène (5) et à la résistance à la fatigue (6). Cependant, cet acier a des domaines d'application importants, en raison de sa grande résistance mécanique (industrie aérospatiale), ses propriétés aux basses températures (industrie cryogénique), sa facilité d'usinage dans l'état non vieilli (matrices, moules, mécanique de précision...).

Si le mode d'élaboration, l'influence des éléments d'addition et des différents traitements thermiques sur les caractéristiques de ces aciers, sont généralement bien connus, il n'en est pas de même des transformations structurales dont ces alliages peuvent être le siège, telles que :

- préprécipitation et précipitation,
- formation isotherme d'austénite de réversion,
- transformation austénitique au chauffage...

Aussi, le but du présent travail a-t-il été de contribuer à la connaissance de ces diverses évolutions.

Au chapitre I, nous présenterons le matériau considéré et les méthodes expérimentales utilisées.

Au chapitre II, nous étudierons les transformations structurales se développant au cours de maintiens isothermes : en particulier la préprécipitation et la formation d'austénite de réversion.

Au chapitre III, il sera traité des transformations structurales mises en jeu lors de chauffages anisothermes entre l'ambiante et le domaine austénitique (en particulier à des vitesses élevées : $\simeq 1000°C.min^{-1}$), ainsi qu'aux effets d'un cyclage thermique systématique effectué à ces mêmes vitesses.

Au chapitre IV, l'étude des propriétés mécaniques en traction de l'acier maraging sera abordée dans les différents états structuraux ; en particulier une analyse détaillée du phénomène PORTEVIN-LE CHATELIER, que nous avons mis en évidence entre 260°C et 450°C, sera effectuée.

CHAPITRE I

ALLIAGES ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES

I.1.- Caractéristiques des alliages étudiés

I.1.1.- Composition *

Acier maraging industriel

De très nombreuses nuances d'acier maraging, conduisant à des propriétés diverses ont été mises au point. Les compositions, les propriétés et les applications des aciers maraging font l'objet de l'annexe I.

Nous avons, pour notre part, étudié l'acier maraging industriel type "Vascomax 300" qui avait pour composition :

Ni = 18,54 %	Co = 8,94 %	Mo = 4,85 %	Ti = 0,59 %
Al = 0,12 %	Cu = 0,05 %	C < 0,02 %	

Alliages synthétiques

Cet acier industriel a servi de matériau de comparaison vis-à-vis des différents alliages synthétiques que nous avons utilisés. Ces alliages ont été élaborés par frittage en phase solide (2 heures à 1400°C) sous atmosphère d'hydrogène, après mélange des poudres composantes pendant deux heures (mélangeur TURBULA) et compression uniaxiale sous 5 tonnes.cm^{-2}. L'étude du frittage de ces alliages, ainsi que de plus amples détails, concernant par exemple la composition et l'origine des poudres utilisées, ont été développés dans la thèse de Melle C. SERVANT (7). La composition des différents alliages a été choisie de telle sorte que les rapports Ni/Fe, Ni/Co,... soient identiques à ceux de l'acier maraging industriel. Ceci a conduit à élaborer les alliages suivants :

* Les compositions des aciers et alliages, données au cours de ce travail sans autre précision, sont en pourcentages pondéraux.

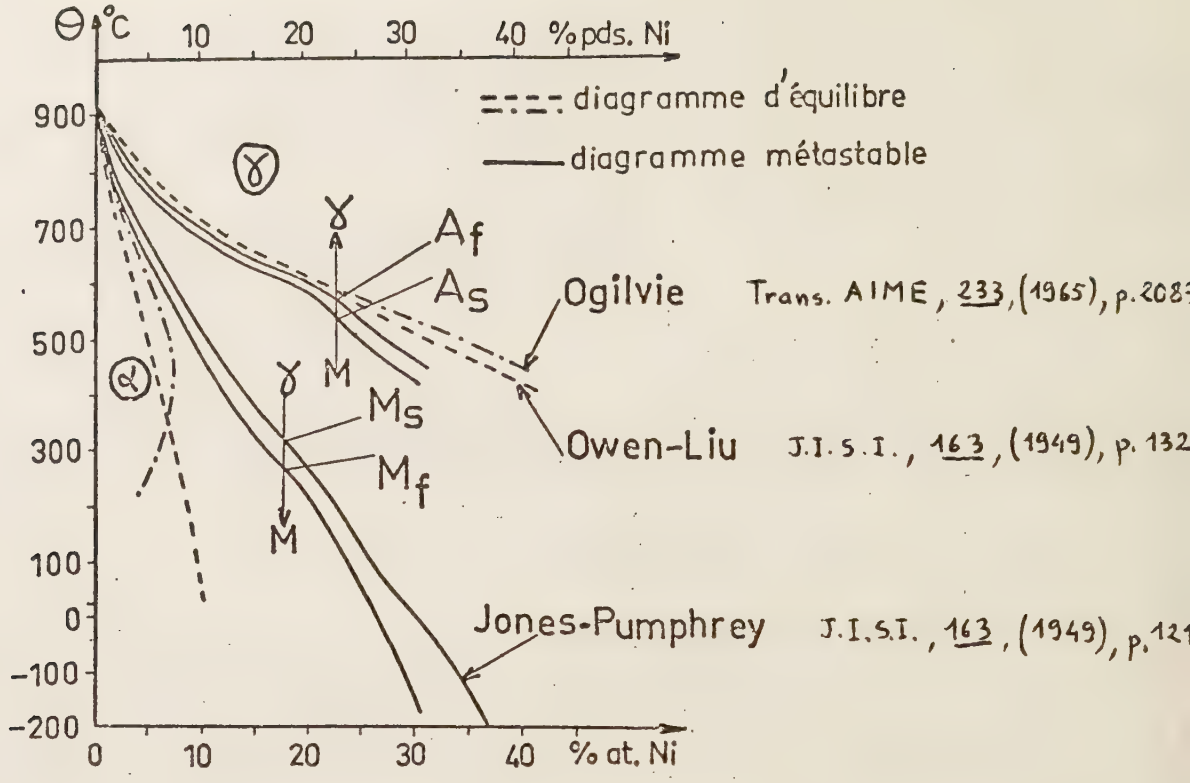


FIGURE 1 - Alliage binaire Fe-Ni : diagrammes d'équilibre suivant OGILVIE et OWEN-LIU, et diagramme métastable suivant JONES-PUMPH REY.

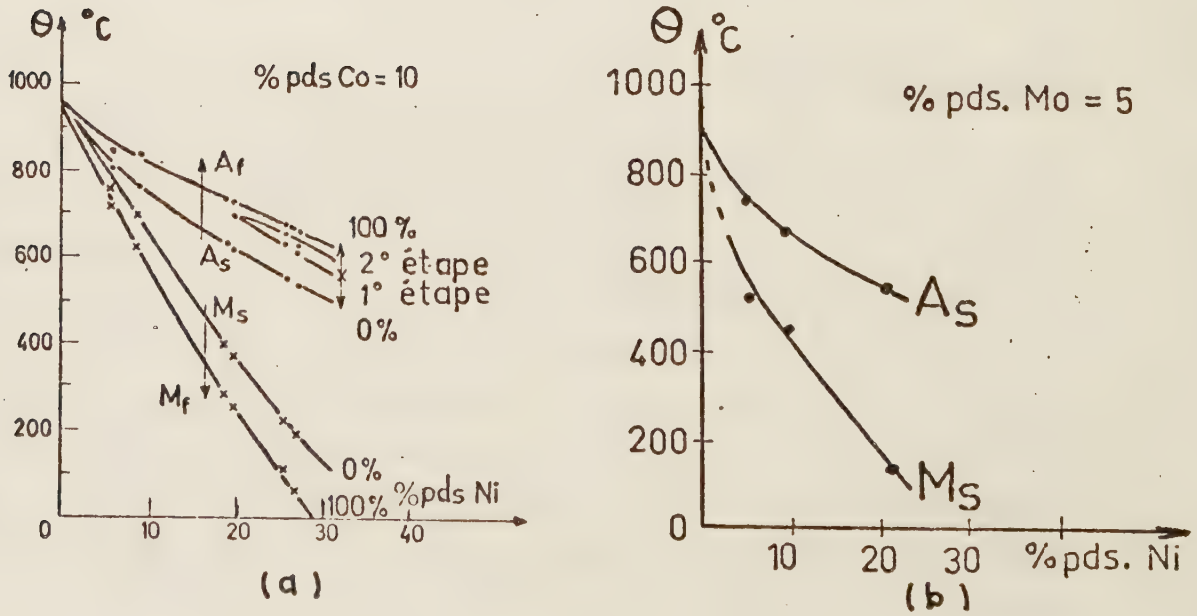


FIGURE 2 - a) Alliage Fe-Ni-Co : diagramme métastable Θ°C = f (% Ni) pour un poucentage en Co constant et égal à 10% (d'aprés C. SERVANT).
b) Alliage Fe-Ni-Mo : diagramme métastable Θ°C = f (% Ni) pour un poucentage en Mo constant et égal à 5% (construit à partir des résultats de C. SERVANT).

	Fe	Ni	Co	Mo
Fe-Ni	78,34	21,66		
Fe-Ni-Co	70,95	19,60	9,45	
Fe-Ni-Mo	74,15	20,49		5,36
Fe-Ni-Co-Mo	67,49	18,65	8,99	4,87

Les impuretés dans ces alliages sont :

$O_2 < 25$ ppm $N_2 < 20$ ppm $H_2 < 8$ ppm
$C < 36$ ppm $S < 36$ ppm

I.1.2.- Etat structural de départ

I.1.2.1.- Rappels bibliographiques

a) Diagramme Fe-Ni

Les aciers maraging sont des alliages dont la principale addition est le nickel ; leurs propriétés sont en particulier basées sur le diagramme Fe-Ni, lequel est généralement présenté sous deux formes : diagramme d'équilibre, et diagramme métastable.

Le diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni (figure 1) montre qu'à la température ambiante, dans le cas d'une teneur de 18 % Ni, l'alliage devrait être biphasé ($\alpha + \gamma$), la phase ferritique étant la moins riche en nickel. En fait, des durées de revenu extrêmement longues sont nécessaires pour atteindre l'équilibre (1 jour à 500°C, 6 semaines à 400°C, plusieurs années à 300°C). Ce diagramme ne servira donc que dans le cas des interprétations relatives aux essais isothermes.

En effet, par des essais anisothermes (vitesses de chauffe et de refroidissement comprises entre $2°C.min^{-1}$ et $150°C.min^{-1}$), un diagramme métastable (figure 1) a été établi. Ce diagramme, qui représente les lieux des points de transformation au chauffage (A_s, A_f) et au refroidissement (M_s, M_f) montre qu'il existe une hystérésis importante entre les températures des points A_s et M_s. D'autre part, à la température ambiante, la

structure est :

- soit ferritique équiaxe (0 % < Ni % < 6 %)
- soit martensitique en lattes (6 % < Ni % < 30 %)
- soit austénitique (Ni % > 30 %). Dans ce dernier cas, par refroidissement effectué en dessous de l'ambiante, on obtient une martensite de type aciculaire.

Du fait de l'hystérésis existant entre les températures des points M_s et A_s , il est possible de réchauffer l'alliage à 18 % Ni sans décomposer la phase martensitique. Si des éléments tels que le molybdène et le titane sont ajoutés aux éléments de base, la formation de précipités durcissants au sein de cette phase se produit à des températures de l'ordre de 400-500°C.

Les transformations apparaissant dans les alliages Fe-Ni ont été beaucoup étudiées, en particulier dans les thèses récentes de C. SERVANT (7), E. JOLLES (8), L. PRIESTER (9), R. COURRIER (10), dans lesquelles se trouvent également de multiples références d'autres travaux.

b) Diagrammes Fe-Ni-Co et Fe-Ni-Mo

Il est intéressant de souligner que les diagrammes ternaires Fe-Ni-Co (11) et Fe-Ni-Mo (7) sont du même type que le diagramme binaire Fe-Ni.

Dans le cas des systèmes ternaires, on obtient des nappes représentant les lieux des températures des points de transformation au chauffage et au refroidissement, avec une hystérésis entre ces températures, comme dans le cas du système binaire. En particulier, des coupes effectuées (Fig. 2) dans les diagrammes ternaires Θ °C = f(Ni%) - à pourcentage de Co ou de Mo constant - présentent un aspect semblable à celui de l'alliage Fe-Ni : seules sont modifiées les températures de transformation ainsi que le caractère de la transformation au chauffage (en effet pour des pourcentages croissants en cobalt et en molybdène, cette transformation a tendance à s'effectuer en deux étapes de plus en plus marquées).

Comme dans le cas des Fe-Ni, la transformation au refroidissement s'effectue en une seule étape : pour les alliages synthétiques que nous

avons utilisés, elle est du type martensitique.

En ce qui concerne l'influence, sur la température du point de transformation M_s, des éléments ajoutés au système Fe-Ni, remarquons que seul le cobalt élève cette température tandis que tous les autres éléments (en particulier le molybdène, le titane) l'abaissent.

Le fait, en particulier, que le diagramme Fe-Ni-Mo soit du même type que celui des alliages Fe-Ni est important puisque les alliages Fe-Ni-Mo constituent les alliages maraging les plus simples : c'est-à-dire que, par revenu en phase martensitique, ils sont le siège d'une précipitation conduisant à un durcissement, comme dans le cas de l'acier maraging industriel plus complexe. Par simplification, nous pourrons donc être conduits à raisonner sur le système Fe-Ni dans l'étude des transformations structurales de l'acier maraging industriel.

I.1.2.2.- Structure de référence de l'acier maraging à 18% de nickel

Cette structure est celle obtenue, après homogénéisation de 48 heures à 1000°C sous H_2, suivie d'un refroidissement lent ($450°C.h^{-1}$) ; ce traitement a été appliqué au préalable à tous les échantillons étudiés. Un dosage par diffractométrie X ne montre pas d'austénite résiduelle décelable à la température ambiante, et indique que la structure cristallographique est cubique centrée ($a \simeq 2{,}875$ Å).

L'acier maraging ainsi homogénéisé présente une structure martensitique en "lattes" (dite "lath-martensite" ou "schiebung-martensite"). Cette structure, qui est celle de nombreux alliages (12), a été souvent décrite en particulier dans le cas des alliages Fe-Ni (10,13 à 15), des alliages Fe-C (16), des aciers maraging (17 à 24).

En micrographie optique (fig. 3), son aspect se caractérise par la présence de paquets, aux contours irréguliers, constitués de blocs parallèles qui viennent buter sur les anciens joints γ. On n'observe qu'un nombre limité de paquets à l'intérieur de chaque grain et ce nombre limité d'orientations est dû au fait que le plan d'accommodation correspondant à la transformation $\gamma \longrightarrow M$ a été déterminé comme étant soit un plan

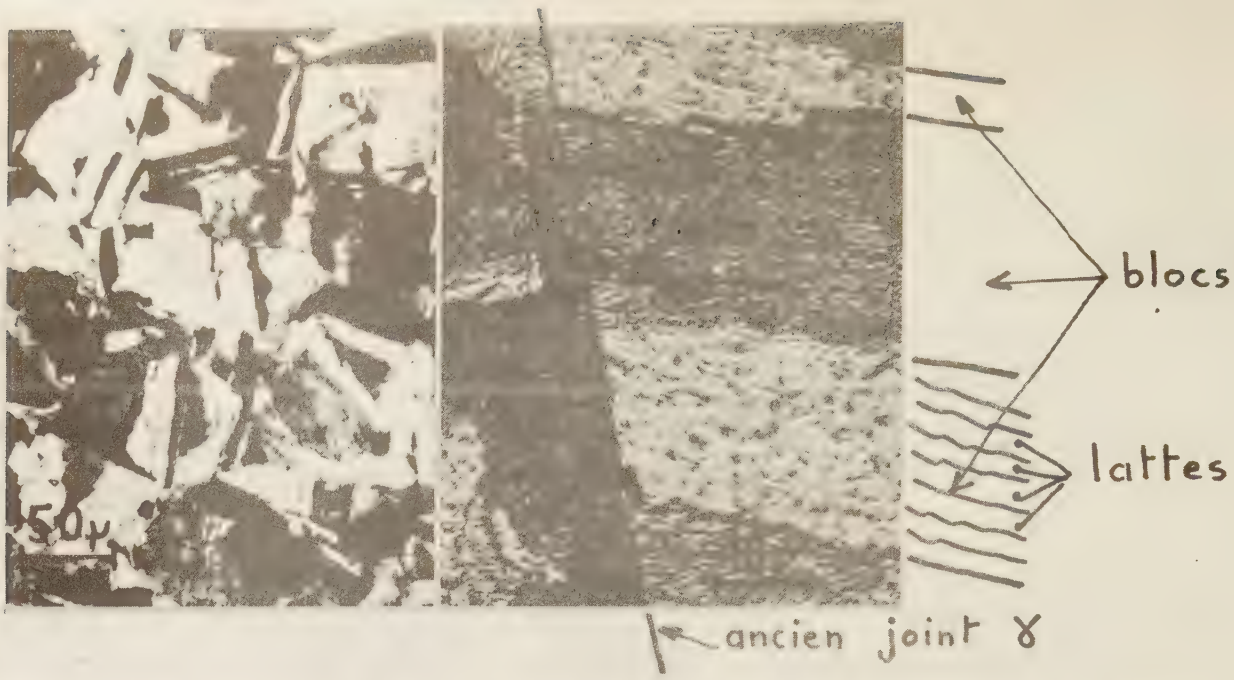


FIGURE 3 - Micrographie optique : acier [illegible] 24 heures à 700°C
a) faible grossissement
b) fort grossissement

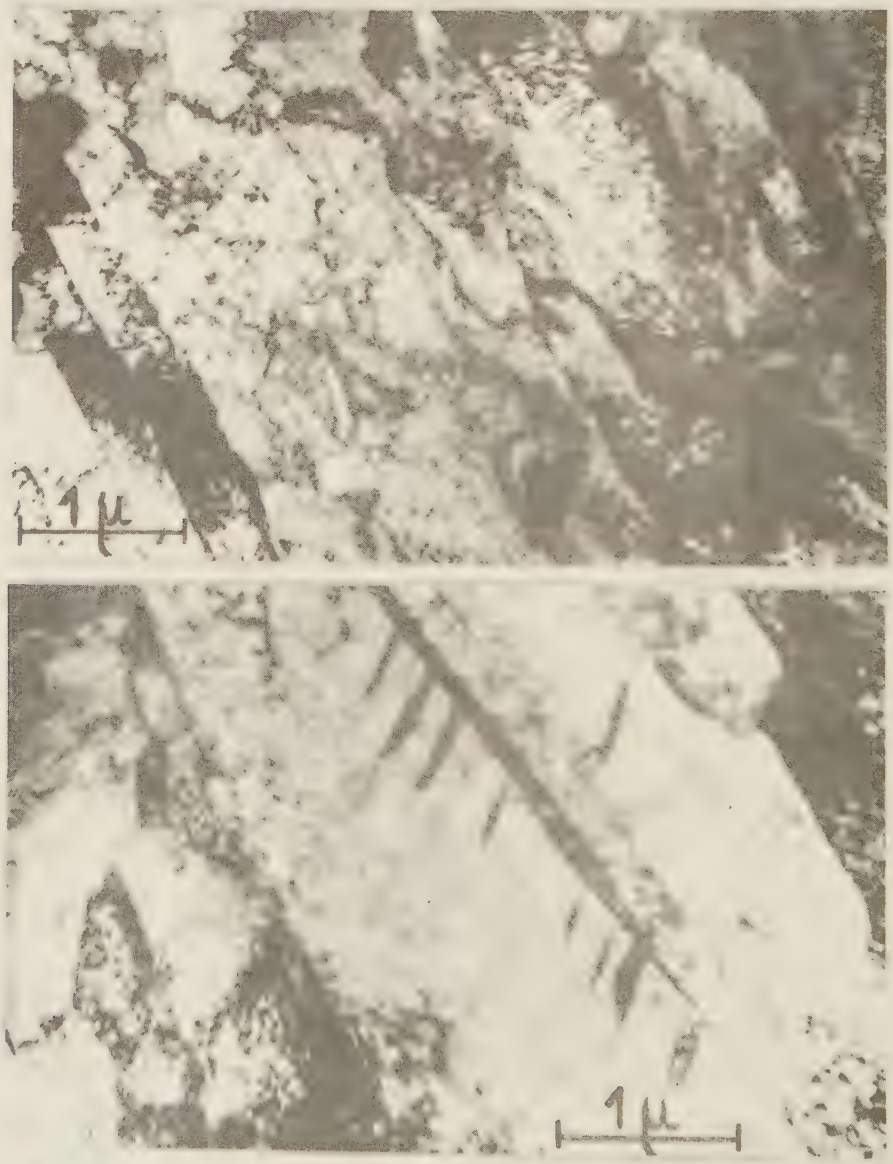
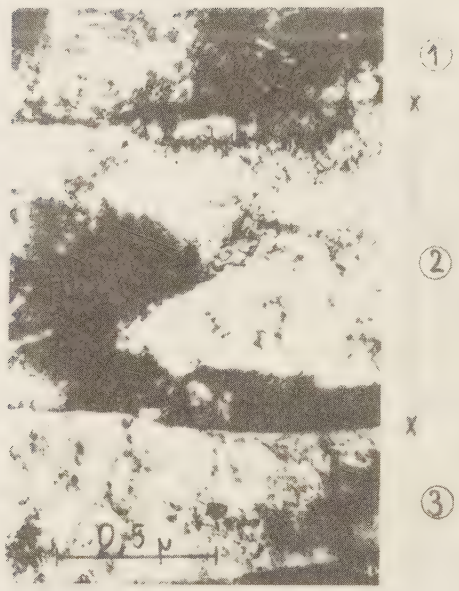


FIGURE 4 - Micrographie électronique [illegible] :
a) acier [illegible] vieilli 24 heures à 700°C
b) [illegible] de petits amas à l'intérieur des lattes

$\{111\}_\gamma$ (25,18,26), soit un "plan" proche de $\{111\}_\gamma$, la désorientation correspondante ayant été évaluée à 8° (15), 3° (27) ou 10° (14). La largeur de ces blocs varie de 0,1 à plusieurs microns. Les blocs constituant un même paquet sont généralement fortement désorientés entre eux (16,28) et admettent un plan $(110)_M$ comme interface (10) ; mais certains ne présentent qu'une faible désorientation, tandis que d'autres seraient en relation de macle (23).

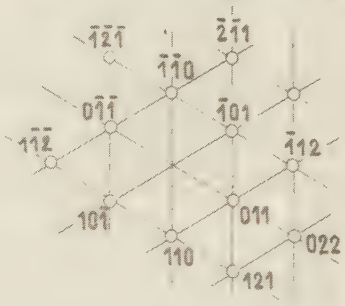
La microscopie électronique sur lames minces met en évidence à l'intérieur de ces blocs, une sous-structure fine constituée de "lattes" sensiblement parallèles entre elles (figures 4a, 4b, 5a). On observe une forte densité de dislocations qui a été estimée à 10^{12} dislocations.cm^{-2}(29). Ces lattes sont faiblement désorientées entre elles : à titre d'exemple, un diagramme de diffraction a été effectué sur les trois lattes de la figure 5a avec un diaphragme de diamètre suffisant pour les observer simultanément toutes trois. L'orientation de ces lattes est sensiblement la même puisqu'un seul réseau de taches est visible (plan de la lame parallèle à $(1\bar{1}1)_M$). On remarque que le plan d'accolement de ces lattes est un plan de la famille $\{110\}_M$, c'est-à-dire le même que le plan de base des blocs mis en évidence par la microscopie optique. Avec un diaphragme plus petit, il a été possible d'enregistrer successivement les diagrammes de diffraction, correspondant à chacune des trois lattes repérées 1,2,3 : on vérifie bien qu'effectivement l'orientation de chacune des lattes est sensiblement la même, puisque les diagrammes des trois lattes ne se différencient que par des variations d'intensité des taches de diffraction homologues. Cette désorientation a été estimée inférieure à 5°.

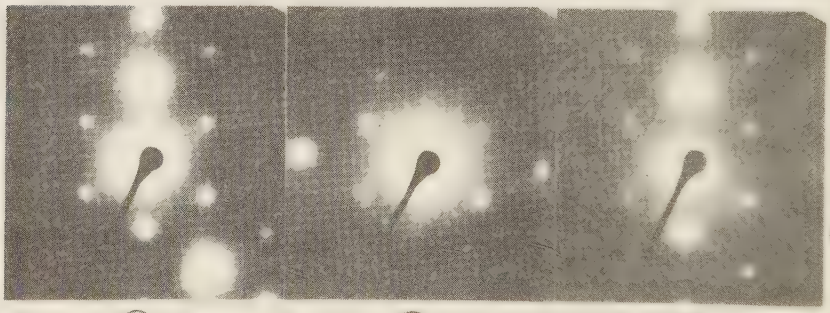
La largeur de ces lattes, qui ne dépend pas de la grosseur du grain austénitique (18), varie de 0,1 à 1 micron dans nos déterminations (valeur moyenne de 0,3-0,4 μ). Ces valeurs trouvées sont comparables à celles déterminées par d'autres auteurs dans des alliages Fe-Ni (13), des aciers à bas carbone (15,30), ou des aciers maraging (18,31). On peut remarquer que les lattes ont des parois non rectilignes, sans doute à cause de la déformation qui accompagne la transformation $\gamma \longrightarrow$ M. Nous avons pu également observer, dans de rares cas, de petites macles (largeur $\simeq$ 500 Å) à l'intérieur des lattes (figure 4b) comme dans le cas d'alliages Fe-9 Ni-0,24 C et Fe-9 Ni-7 Co-0,24 C (32).


1
x
2
x
3
0,5 μ

a)

b)


$\bar{1}2\bar{1}$
$\bar{2}\bar{1}1$
$\bar{1}\bar{1}0$
$0\bar{1}\bar{1}$
$\bar{1}01$
$1\bar{1}\bar{2}$
$\bar{1}12$
$10\bar{1}$
011
110
022
121



c)

① ② ③

I.2.- Méthodes expérimentales

· I.2.1.- Méthodes thermiques

I.2.1.1.- Dilatométrie

a) Les essais dilatométriques à $300°C.h^{-1}$ ont été effectués à l'aide d'un dilatomètre ADAMEL type DHT 60-II, sous atmosphère d'hydrogène U ($H_2 \geqslant 99{,}995$ %, $H_2O < 5$ vpm, $O_2 < 5$ vpm). Ce dilatomètre est différentiel par rapport à l'alumine, ce qui justifie la variable portée sur les courbes dilatométriques : $(\Delta_{éch} - \Delta_{Al_2O_3})$. Le coefficient d'amplification employé était de 1530 pour des échantillons parallélépipédiques de 5 x 5 x 20 mm^3 ; dans le cas particulier où des analyses radiocristallographiques devaient être effectuées en complément (dosage d'austénite résiduelle), les échantillons étaient des disques de diamètre 20 mm et d'épaisseur 3 mm.

b) Les essais dilatométriques à vitesse rapide ont été effectués sous atmosphère d'argon U ($A \geqslant 99{,}995$ %, $O_2 < 5$ vpm, $H_2O < 5$ vpm) au moyen d'un dilatomètre de trempe ADAMEL type DITIRC. Dans ce cas :

- les échantillons, alors de forme tubulaire, sont placés dans une canne de silice ;
- le thermocouple de mesure (Pt / Pt-10 % Rh) est soudé directement à même l'échantillon ;
- les dilatations sont transmises à un capteur de mesure par l'intermédiaire d'un poussoir bifilaire en silice, qui sert en même temps de gaine aux fils du thermocouple.

Ce dilatomètre est différentiel par rapport à la silice, ce qui justifie la variable portée sur les courbes dilatométriques : $(\Delta_{éch} - \Delta_{SiO_2})$.

La vitesse de chauffe rapide est obtenue en introduisant la canne de silice -contenant l'échantillon- directement dans le four préalablement porté à 1000°C. La vitesse de refroidissement est obtenue par transfert

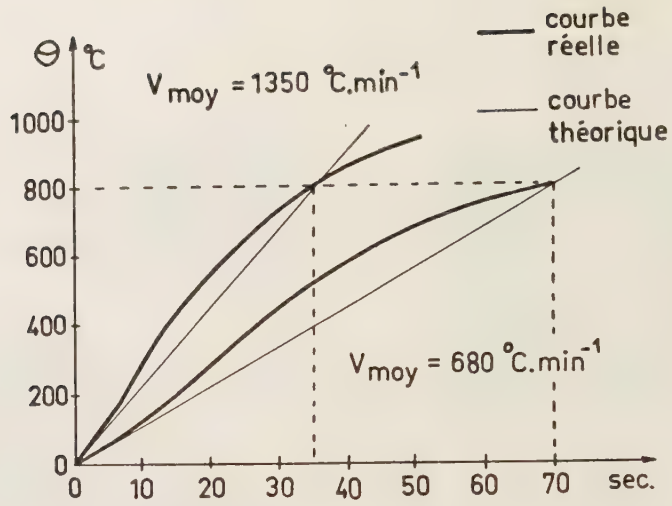


FIGURE 6 - Courbes de chauffage des échantillons de dilatométrie pour deux vitesses situées de part et d'autre de 1000°C min^{-1}.

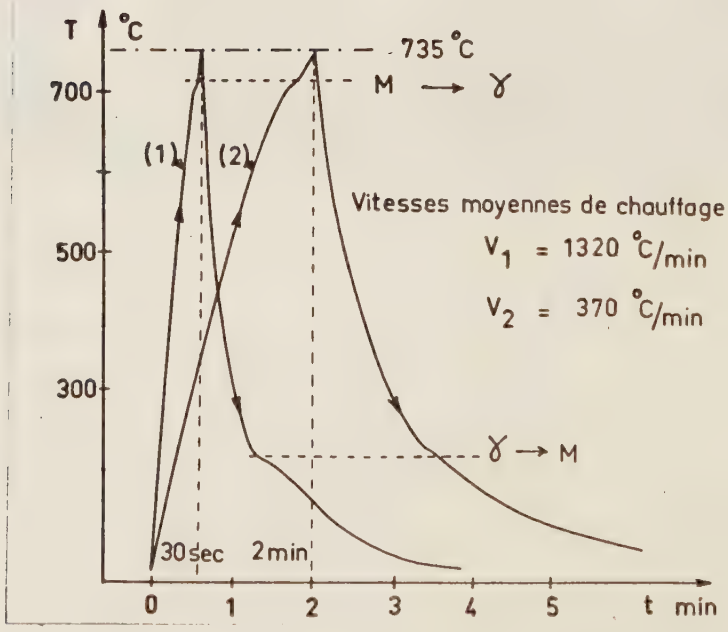


FIGURE 7 - Courbes de chauffage et de refroidissement enregistrées au cours du cyclage thermique des échantillons destinés à l'étude radiocristallographique, pour deux vitesses situées de part et d'autre de 1000°C. min^{-1}.

dans l'eau glacée : le temps nécessaire au transfert automatique entre le four et le vase Dewar contenant l'eau glacée est inférieur à 2 secondes.

Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont fonction principalement de la masse et de l'épaisseur de l'échantillon tubulaire dont on mesure la dilatation :

- lorsque l'on emploie l'échantillon classique (L = 30 mm, $\varnothing_{ext}$ = 4 mm, $\varnothing_{int}$ = 2,5 mm), la vitesse moyenne de chauffe est de 680°C.min^{-1} (fig. 6). L'amplification choisie était égale à 600.

- une vitesse de chauffe plus importante a été obtenue en réduisant au minimum l'épaisseur de l'échantillon. Ce dernier avait toujours un diamètre extérieur de 4 mm, mais la longueur était de 20 mm et le diamètre intérieur de 3,4 mm. La vitesse moyenne de chauffe était alors de 1350°C.min^{-1} (fig. 6). L'amplification choisie était égale à 1030.

- la courbe de refroidissement est de forme exponentielle et une vitesse moyenne est difficile à définir. Cependant, si l'on ne prend pas en compte les 200 derniers degrés (pendant lesquels la vitesse se ralentit de façon importante), la vitesse de refroidissement est de l'ordre de la vitesse de chauffage.

Remarque : les températures des points M_s et A_s ont été mesurées aux points où les courbes de chauffe et de refroidissement changent significativement de pente. La détermination de ces points est parfois difficile. Cependant nous estimons, d'une part que cette façon de procéder conduit à des résultats traduisant mieux l'évolution des phénomènes observés, d'autre part, que la méthode classique consistant à prendre l'intersection des tangentes de part et d'autre d'une anomalie de la courbe expérimentale est pratiquement impossible à utiliser dans la plupart des cas où les amplitudes des anomalies dimensionnelles sont faibles.

I.2.1.2.- Analyse thermique différentielle (A T D)

Les essais ont été effectués avec un appareil ADAMEL type ATD 63-II, sous atmosphère d'Argon U. La vitesse de chauffe était de 300°C.h^{-1}. Les échantillons étaient des cylindres ($\varnothing$ = 7 mm, h = 10 mm) comportant un trou central destiné à recevoir un doigt de gant en alumine,

isolant l'échantillon du thermocouple. L'étalon était en pyros.

Des essais d'ATD ont été réalisés sur des échantillons cyclés thermiquement. Le cyclage thermique de ces échantillons a été effectué dans le dilatomètre de trempe équipé d'une canne appropriée en silice, pouvant les contenir. Lors de ces cyclages, les fils de thermocouple n'étaient pas soudés sur l'échantillon, mais la soudure chaude était maintenue en contact permanent avec le fond du trou central . Le cyclage des échantillons était contrôlé par enregistrement dilatométrique. Du fait de leur masse plus importante, les vitesses moyennes de chauffe et de refroidissement étaient alors seulement de l'ordre de $400°C.min^{-1}$.

I.2.1.3.- Thermomagnétométrie

Les essais ont été réalisés dans un thermomagnétomètre CHEVENARD équipé d'une enceinte étanche permettant d'opérer sous atmosphère d'hydrogène. La valeur du champ au voisinage de l'échantillon est de 40 oersteds. Cet appareil n'est sensible qu'aux transformations ferromagnétiques $\longleftrightarrow$ paramagnétiques, et seules des mesures qualitatives peuvent être effectuées. La vitesse de chauffe était de $300°C.h^{-1}$, la vitesse moyenne de refroidissement de $600°C.h^{-1}$. Les échantillons étaient de petits cylindres (L = 10 mm, $\varnothing$ = 1,5 mm).

Des essais de thermomagnétométrie ont été réalisés sur des échantillons cyclés thermiquement. Le cyclage thermique de ces derniers a été effectué au préalable en plaçant l'échantillon dans le trou central des échantillons de dilatométrie de trempe.

I.2.1.4.- Thermorésistivité

Les essais de résistivité ont été effectués en continu aux différentes températures de traitement isotherme, à l'aide d'un montage potentiométrique (7). Les échantillons étaient de minces rubans obtenus par laminages et recuits alternés (L = 200 mm, l = 2 mm, e = 0,1 mm). La vitesse de chauffe des échantillons jusqu'aux températures de traitement isotherme était de $300°C.h^{-1}$. La stabilisation

de la température n'étant pas instantanée, l'origine de chaque courbe a été recalculée à partir d'une courbe de chauffage obtenue lors d'un cycle anisotherme effectué à la même vitesse de chauffe. Les essais ont tous été effectués sous atmosphère d'hydrogène U.

L'intérêt principal de la thermorésistivité était, dans notre cas, d'éviter les transformations partielles ou totales -austénite de réversion ⟶ martensite- qui peuvent se produire au cours du refroidissement jusqu'à la température de mesure de la résistivité (les mesures classiques de résistivité étant le plus souvent réalisées à la température d'ébullition de l'azote liquide, soit 77°K).

I.2.2.- Rayons X

I.2.2.1.- Diffraction

Les essais radiocristallographiques de diffraction ont été effectués sur un appareillage SIEMENS : générateur KRISTALLOFLEX IV, diffractomètre à compteur à scintillations équipé d'un porte-échantillon tournant, anticathode de cobalt - 30 kV, 16 mA -, filtre de fer. La fente rectangulaire localisée à la sortie du tube déterminait une ouverture du faisceau égale à 0,5 degré, tandis que celle placée à l'entrée du compteur avait une largeur de 0,2 mm.

Des enregistrements diffractométriques ont été réalisés sur des échantillons cyclés thermiquement. Les échantillons avaient alors la forme de disques de 20 mm de diamètre. Pour réaliser le cyclage thermique, ces derniers ont été soudés au thermocouple à l'extrémité du poussoir bifilaire et l'opération de cyclage s'est donc effectuée dans l'air. L'ensemble thermocouple-échantillon a été chauffé dans le four porté préalablement à 1000°C ; une fois la température de cyclage atteinte, l'échantillon était transféré automatiquement dans un jet d'air pulsé avec symétrie radiale. Deux vitesses de cyclage ($370°C.min^{-1}$ et $1320°C.min^{-1}$) ont été obtenues avec des échantillons d'épaisseur 3mm et 1,5 mm.

Les courbes de chauffe et de refroidissement ont été enregistrées sur un diagramme température = f (temps) (figure 7). Les anomalies

apparaissant à la chauffe et au refroidissement correspondent respectivement aux transformations austénitique et martensitique, puisque c'est en fait une analyse thermique simple qui est effectuée. Les disques ont ensuite été abrasés mécaniquement, puis polis électrolytiquement dans un bain acéto-chromique (Cr_2O_3 = 100 g, CH_3COOH = 540 cm^3, H_2O = 28 cm^3) sous une tension de 20 volts, de façon à éliminer les déformations introduites par le polissage mécanique antérieur.

Deux sortes d'essais ont été principalement effectués : le dosage d'austénite résiduelle et l'analyse des profils de pic pour la détermination de la taille des domaines cohérents et de leur distorsion.

a) Dosage d'austénite résiduelle

Nous avons tout d'abord vérifié, par comparaison entre les intensités théoriques et expérimentales des pics de diffraction successifs, qu'il n'y avait pas de texture importante dans nos échantillons. C'est pourquoi le pourcentage en volume d'austénite retenue à l'ambiante a été simplement évalué à partir des surfaces des pics de diffraction $\{111\}_\gamma$ de l'austénite et $\{110\}_M$ de la martensite (33). En supposant que les facteurs de diffusion atomique de la martensite et de l'austénite sont identiques, on arrive à la relation :

$$C_\gamma \simeq 1{,}33 \frac{I_\gamma}{I_M} C_M \qquad \text{et} \quad C_\gamma + C_M = 1$$

où I_γ et I_M sont respectivement les surfaces des raies précédemment choisies ; la vitesse de défilement du compteur employée était de 1/4 degré. $minute^{-1}$.

b) Analyse des profils de pic

- choix du profil étudié

Nous avons choisi d'étudier l'évolution d'un pic de diffraction de la phase C.C. en fonction du nombre de cycles : cette phase demeure en effet présente dans tous les cas. L'intérêt est de travailler sur le pic

le plus intense c'est-à-dire, dans le cas d'une phase C.C., celui correspondant à la réflexion $\{110\}$. Mais, le profil de ce pic est perturbé par la réflexion voisine $\{111\}$ de l'austénite C.F.C., phase qui apparaît au cours du cyclage thermique. Le choix s'est donc porté sur un autre pic intense de la phase C.C., non perturbé par un pic proche de l'austénite, soit le pic correspondant aux réflexions des plans de la famille $\{211\}_{C.C.}$.

- Choix du profil étalon

Comme il est impossible expérimentalement d'obtenir, par un traitement thermique quelconque, un acier maraging dont les profils de diffraction soient suffisamment étroits (à cause des nombreux défauts de structure entraînant de petites tailles de cristallites et des déformations de réseau), le profil de référence permettant la correction d'élargissement instrumental a été celui d'un fer α recristallisé (d'origine ex-carbonyle). La préparation de la surface de cet échantillon a été similaire à celle retenue pour tous les autres.

- Enregistrement des profils de diffraction

Nous avons utilisé le dispositif automatique d'avance pas à pas, couplé à une imprimante. Nous avons choisi de travailler à un nombre de coups constant égal à 10.000, ce qui entraîne une erreur relative constante de 2.10^{-2} (probabilité de 95 %) sur les enregistrements. Le pas choisi a été de 0,25° (loin du pic, pour définir la ligne de base) et de 0,02° pour l'enregistrement du profil proprement dit (96°50 à 102°50). Un pas de 0,01° et même 0,005° a été utilisé pour définir les sommets des pics, en particulier dans le cas du fer recristallisé.

- Corrections préliminaires

Chaque profil a été tracé à partir des données fournies par l'imprimante, en éliminant les points erronés, de façon à obtenir une courbe lissée ; en effet, un lissage par l'ordinateur se révèle imprécis pour les points correspondant au sommet et à la base du pic. Le fond continu, qui est supposé être une droite dans le domaine

angulaire du pic, a été tracé en tenant compte des valeurs mesurées de part et d'autre de ce pic. Par un programme de calcul, les ordonnées des points définissant le profil ont été corrigées du bruit de fond et du facteur de Lorentz-Polarisation.

- Séparation du doublet $K\alpha_1\alpha_2$

Cette séparation a été effectuée par une méthode dérivée de celle de RACHINGER (34) ; elle est exposée dans l'annexe II.

- Correction de l'élargissement instrumental

La correction a été effectuée par la méthode de STOCKES (35). La validité de cette méthode nécessite d'employer un grand nombre d'intervalles de définition du profil (145 valeurs dans notre étude) et de disposer d'un profil étalon le plus étroit possible. L'origine des abscisses $s = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$ a été prise aux centres de gravité respectifs des profils étudiés et du profil étalon. 60 harmoniques ont été calculés dans chaque cas. Du fait de la symétrie assez bonne des profils obtenus, les coefficients des termes en sinus sont voisins de zéro. Ce sont les coefficients des termes en cosinus que l'on utilisera pour l'exploitation des résultats.

I.2.2.2.- Diffusion des rayons X aux petits angles

a) Préparation des échantillons

Les échantillons massifs d'acier maraging sont d'abord ramenés à une épaisseur de 0,1 mm par une série de laminages et de recuits alternés. Ces échantillons sont ensuite colaminés à la température ambiante entre plaques d'acier inoxydable jusqu'à une épaisseur finale de 0,04 mm. Cette valeur est choisie légèrement supérieure à la valeur optimale $\frac{1}{\mu\rho}$ (=0,025 mm), pour augmenter l'intensité diffusée par l'échantillon par rapport aux diffusions parasites (36). Avant tout traitement de vieillissement, les feuilles de 0,04 mm d'épaisseur ont été homogénéisées (48 heures à 1000°C), afin

de réduire les effets dus à la déformation de laminage. Les feuilles minces ont été recuites entre deux plaques de quartz (qualité "poli optique") de façon à ce qu'elles conservent leur planéité. Les échantillons sont portés à la température de vieillissement à la vitesse de $300°C.h^{-1}$; après maintien de durée donnée, ils ont été refroidis à la vitesse moyenne de $600°C.h^{-1}$. Tous les traitements thermiques ont été effectués sous atmosphère d'hydrogène U.

b) Montage utilisé

Nous avons utilisé un montage classique de diffusion centrale de type convergent. Le faisceau de rayons X monochromatique ($\lambda_{K\alpha_1}$ du molybdène = 0,709 Å) tombe normalement à la surface de l'échantillon ; ce faisceau peut être considéré comme linéaire et infini (37). Les variations de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion $\varepsilon = 2\theta \simeq \frac{\lambda}{d}$, à la température de 20°C, sont mesurées à l'aide d'un compteur à scintillations associé à un sélecteur de bandes qui permet de s'affranchir des harmoniques $\frac{\lambda}{n}$ de la radiation primaire. Les comptages sont réalisés à temps constant tous les 1/100 de degré, avec le montage pas à pas d'un goniomètre SIEMENS associé à une imprimante. Par comparaison avec l'intensité du faisceau direct incident, la mesure de l'intensité diffusée est rendue quantitative.

La fonction utilisée $j_n(s)$ pour exprimer le pouvoir diffusant par électron est définie par :

$$j_n(s) = \frac{E(s)}{E_0 \, \nabla \, \eta \, b} \qquad (\text{Å}^{-1})$$

E_0 = énergie incidente.
$E(s)$ = énergie diffusée

$\eta = \bar{\rho} . e \; (\text{Å}^{-2})$ avec $\bar{\rho}$ = densité électronique moyenne dans l'échantillon
e = épaisseur

$\nabla = 7{,}9.10^{-10} \, \lambda^2 \quad (\text{Å}^4)$ avec λ = longueur d'onde incidente

$b = \frac{b'}{r \lambda} \quad (\text{Å}^{-1})$ avec b' = largeur fente compteur
r = distance échantillon-fente.

I.2.3.- Examens de la microstructure

I.2.3.1.- Microscopie optique

a) Microscopie classique

Les attaques en vue de l'observation métallographique ont été effectuées à l'aide d'un réactif de Fry modifié ($CuCl_2$ = 90 g, HCl = 120 cm^3, H_2O = 200 cm^3).

b) Microscopie à chaud

Nous avons employé une platine chauffante LEITZ 1750°C montée sur un microscope LEITZ METALUX. Cette platine chauffante est équipée d'une circulation d'hydrogène, ce qui évite tous les problèmes posés par l'oxydation des échantillons dans de tels appareils. Cette platine est équipée soit d'un dispositif photographique, soit d'un dispositif cinématographique TELFORD permettant des cadences allant de l'image par image à 150 images par seconde. Les échantillons sont de petites plaquettes, d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm, de surface de l'ordre de 5 x 5 mm^2, qui sont posées sur la résistance de chauffage. Cette petite taille des échantillons permet d'obtenir des vitesses très rapides (40°C.s^{-1}). A cette platine est associé un système constitué d'un programmateur et d'un ensemble de puissance permettant d'effectuer des cycles - chauffage, maintien, refroidissement - reproductibles ; en particulier la température de maintien, lors des essais isothermes, peut être conservée constante à $\pm$ 3°C.

Les grossissements sur un tel appareil sont nécessairement limités ($\leqslant$ 400), à cause de la distance échantillon-objectif qui ne peut être exagérément réduite (interposition d'une plaque transparente permettant d'isoler de l'extérieur l'enceinte de la platine chauffante). Pour minimiser cet inconvénient, nous avons travaillé sur des échantillons à gros grains obtenus par recuit préalable de deux heures à 1400°C sous hydrogène.

D'autre part, l'éclairage est un éclairage oblique destiné à augmenter l'effet de relief à la surface de l'échantillon (la transformation martensitique en particulier modifiant sensiblement

le profil de cette surface).

I.2.3.2.- Microscopie électronique

a) Préparation des échantillons

- répliques

Les répliques ont été préparées par double évaporation de carbone, l'une sous incidence normale, l'autre sous un angle de 30° (pour réaliser un ombrage de la préparation). Les répliques ont été décollées par dissolution du métal sous-jacent dans une solution alcoolique à 4 % de brome.

- lames minces

L'amincissement des échantillons a été réalisé par dissolution anodique dans un bain acétochromique (Cr_2O_3 = 100 g, CH_3COOH = 540 cm^3, H_2O = 28 cm^3) sous une tension de 20 volts, par la méthode dite de la "fenêtre" ; cet amincissement est réalisé à partir de plaquettes d'environ 20 x 25 mm^2 et d'épaisseur 0,15 mm, obtenues par laminages et recuits intermédiaires alternés.

Pour l'étude du cyclage thermique, ces plaquettes ont été cyclées de la même façon que les échantillons destinés à l'analyse radiocristallographique. Vu la faible épaisseur de ces plaquettes, la vitesse de cyclage est importante : elle a été estimée à 30°C.s^{-1}. Pour réaliser des vitesses inférieures à 1000°C.min^{-1} ($\simeq$ 17°C.s^{-1}), ces mêmes plaquettes ont été disposées entre deux plaques d'acier maraging de mêmes dimensions, mais d'épaisseur égale à 1,5 mm : la vitesse de cyclage a pu ainsi être abaissée à 300°C.min^{-1}environ.

b) Observations des échantillons

Les répliques et les lames minces ont généralement été observées à l'aide d'un microscope électronique OPL, sous une tension

de 100 kV. Dans le cas des lames minces, le fait que les échantillons soient ferromagnétiques perturbe le faisceau et la qualité de l'image ; on a alors intérêt à avoir une lame mince de petites dimensions, et à maintenir celle-ci entre deux grilles dans le porte-objet.

Cependant, certaines études (principalement les études en fond noir sur les préprécipités) ont nécessité un appareil plus performant ; les observations ont alors été effectuées sur un microscope électronique PHILIPS EM300 qui présente de nombreux avantages : dispositif anticontamination permettant des observations prolongées, platine goniométrique permettant de grandes rotations sans modifier la position moyenne de l'échantillon, faisceau restant centré dans le cas de l'observation en fond noir...

I.2.4.- Essais mécaniques

I.2.4.1.- Dureté Vickers

Les essais de macrodureté ont été effectués sur une machine WOLPERT sous une charge de 30 kg. Les résultats donnés correspondent à la moyenne de 3 mesures.

Les essais de microdureté ont été effectués sur un microdurimètre OPL, lorsque l'épaisseur des échantillons interdisait l'essai de macrodureté ($e < 0{,}75$ mm), sous une charge de 200 g. Les résultats donnés correspondent à la moyenne de 10 mesures.

I.2.4.2.- Essais de traction

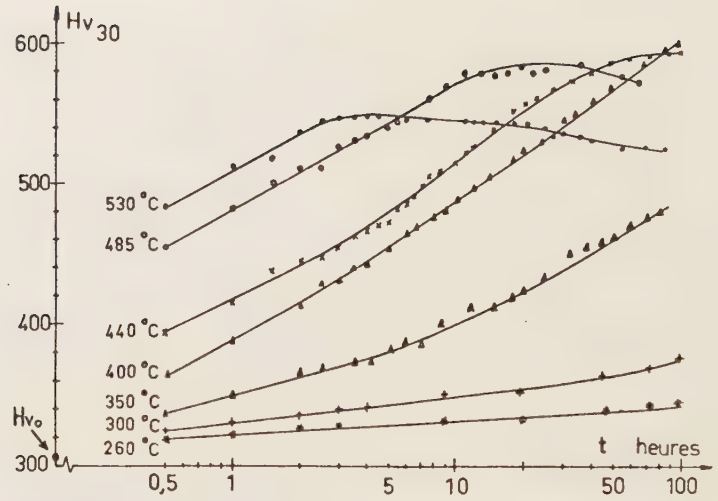
Les essais de traction ont été réalisés sur une machine INSTRON. Ils ont été effectués sous air à la température ambiante et sous vide secondaire à chaud, avec un montage déjà décrit par ailleurs (38). On peut ainsi réaliser des essais jusqu'à 1000°C sous un vide de 10^{-6} Torr, avec une précision en température de $\pm$ 2°C le long de l'éprouvette. Les essais de traction ont été effectués en fonction de la température, la vitesse de déplacement de la traverse étant égale à 0,1 cm.min^{-1}, ce qui correspond à une vitesse de déformation : $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}$ s^{-1}. Cette

vitesse est celle qui se situe au milieu de la gamme de vitesses de la machine. A température constante, des essais complémentaires, en particulier pour l'étude détaillée du phénomène PORTEVIN-LE CHATELIER, ont été réalisés à d'autres vitesses comprises entre 0,01 $cm.min^{-1}$ ($\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-4} s^{-1}$) et 5 $cm.min^{-1}$ ($\dot{\varepsilon} = 5{,}5.10^{-2} s^{-1}$).

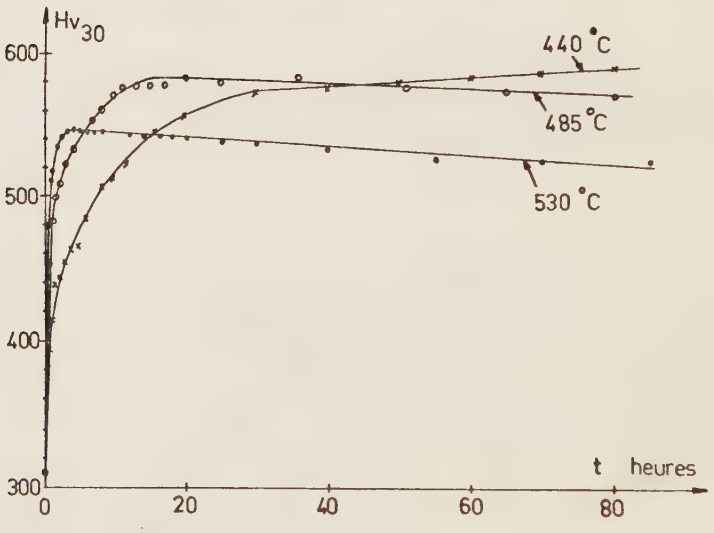
Les éprouvettes de traction avaient une section utile de 1,92 x 0,71 mm^2 (L_0 = 15 mm).

Des essais de traction ont également été réalisés avec des échantillons cyclés thermiquement au préalable ; le cyclage de ces échantillons a alors été effectué de façon similaire à celle mise en oeuvre dans le cas des échantillons examinés par rayons X. La faible épaisseur de ces éprouvettes conduit à une vitesse de cyclage de l'ordre de 1500°C.min^{-1}. Une vitesse de cyclage de l'ordre de 300°C.min^{-1} a été obtenue en introduisant l'éprouvette de traction dans une canne de silice de forte épaisseur.

La vitesse de montée en température pour atteindre la température de traction était toujours d'environ 300°C.h^{-1}.



(a)



(b)

FIGURE 8 - Courbes de dureté obtenues par traitement isotherme à différentes températures
a) représentation en coordonnées semi logaritmiques
b) représentation en coordonnées normales.

CHAPITRE II

TRANSFORMATIONS STRUCTURALES AU COURS DE MAINTIENS ISOTHERMES

II.1.- Introduction

Au cours d'un chauffage effectué à la vitesse modérée de $300°C.h^{-1}$, l'acier maraging de structure martensitique massive C.C. se transforme au réchauffage en austénite C.F.C. à une température A_s voisine de 600°C. Mais, avant la transformation $M \longrightarrow \gamma$, d'autres évolutions structurales se développent au sein de la phase martensitique, qui sont en particulier bien mises en évidence au cours de maintiens isothermes.

La manifestation la plus importante résultant de ces transformations, lors de maintiens isothermes effectués en dessous de A_s, est la modification des propriétés mécaniques. Cette modification, qui permet par exemple à l'acier maraging de passer d'une charge à la rupture de 100 hbar à 200 hbar après un maintien de 3 heures à 480°C, est la caractéristique essentielle de l'acier maraging ou des alliages de type maraging.

Pour étudier les transformations structurales qui apparaissent au cours de tels maintiens isothermes, trois méthodes ont été utilisées : la dureté, la dilatométrie, la thermorésistivité.

La figure 8a traduit en coordonnées semi-logarithmiques l'ensemble des courbes de dureté obtenues. On constate que :

- aux basses températures (jusqu'à 440°C), il y a une augmentation continue de la dureté qui est très rapide dès les premiers instants du vieillissement (cf. Fig 8b où quelques courbes sont tracées en coordonnées linéaires) ; elle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

- aux températures plus élevées (485°C, 530°C), la dureté

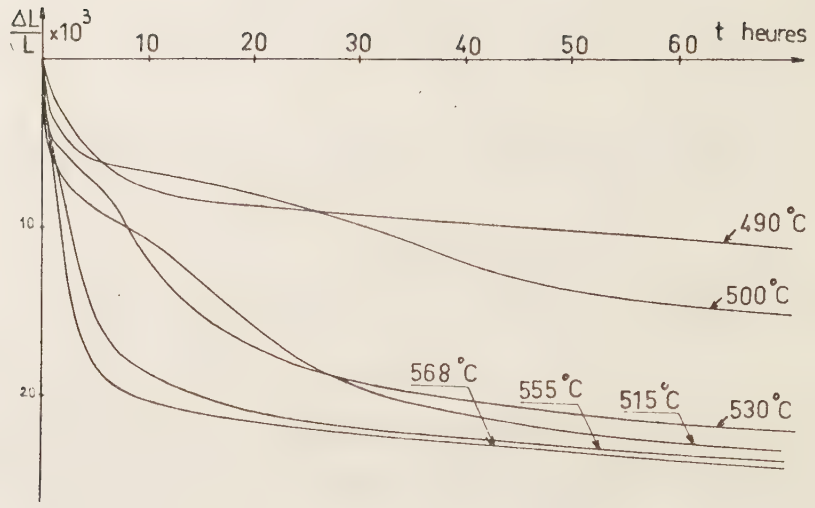


FIGURE 9 - Courbes de dilatométrie, obtenues par traitement isotherme à différentes températures.

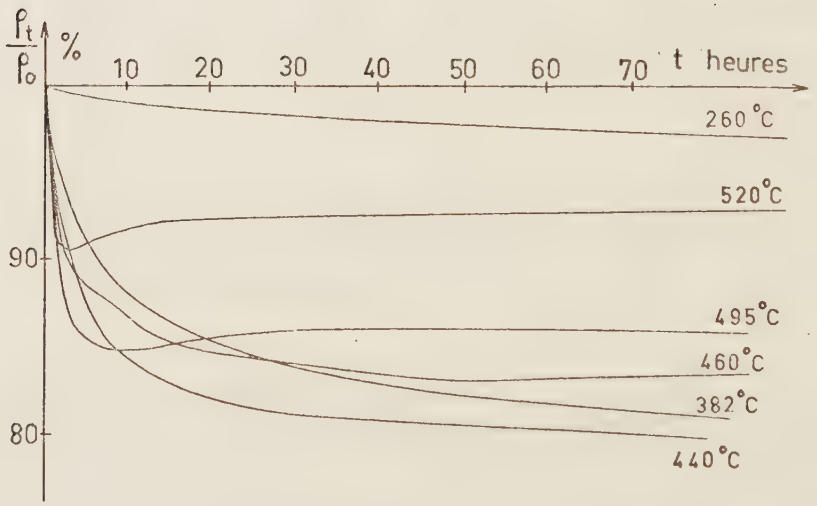


FIGURE 10 - Courbes de résistivité obtenues par traitement isotherme à différentes températures.

passe par un maximum pour une durée d'autant plus courte que la température de maintien est plus élevée.

La figure 9 représentant les courbes dilatométriques isothermes montre que :

- à 490°C, la courbe traduit une contraction continue de l'échantillon.

- aux températures supérieures, deux contractions successives apparaissent, la deuxième contraction ayant lieu au bout d'un temps d'autant plus court que la température est plus élevée ; cette durée est très faible pour les courbes enregistrées à 555°C de telle sorte qu'il est difficile de mettre en évidence sur ces courbes le point d'inflexion séparant ces deux contractions.

La figure 10 rassemble les courbes obtenues par thermorésistivité :

- aux basses températures (jusqu'à 440°C), la résistivité décroît de façon continue.

- aux températures plus élevées (460 - 495 - 520°C), la résistivité passe par un minimum correspondant à une durée d'autant plus courte que la température est plus élevée.

- en fait, aux températures intermédiaires (440 - 460 - 495°C), la décroissance de la résistivité se divise en deux stades successifs, particulièrement nets sur la courbe à 460°C.

En résumé, en considérant globalement les courbes des figures 8, 9 et 10, dans la limite des durées de traitement considérées (100 heures), on constate qu'aux températures :

- inférieures à 440°C, une seule étape est observée, qui correspond à une augmentation de la dureté, une contraction en dilatométrie, et une diminution de la résistivité.

- supérieures à 440°C, une seconde étape se développe au bout

d'une durée d'autant plus courte que la température est plus élevée : la dureté diminue, tandis que le phénomène de contraction s'amplifie en dilatométrie, et que la résistivité augmente.

La première étape, de durcissement du métal, est reliée à des phénomènes de précipitation : cette première étape se divise, pour certaines températures, en deux stades mis en évidence seulement par résistivité.

La seconde étape, d'adoucissement du métal, est reliée principalement à la formation d'austénite de réversion.

Au cours de ce chapitre, nous étudierons successivement ces deux étapes et en particulier les cinétiques correspondantes.

II.2.- Précipitation

II.2.1.- Etude cinétique

II.2.1.1.- Equation des courbes d'évolution

Les courbes de dureté, de dilatométrie, de résistivité ont toutes été dépouilléesen adoptant comme modèle mathématique l'équation de JOHNSON-MEHL qui s'écrit :

$$y(t) = 1 - \exp - (kt)^n$$

Dans cette équation, y(t) représente la fraction transformée au temps t et peut être explicitée sous la forme $\frac{C_o - C_t}{C_o - C_\infty}$

- C représente la variable physique étudiée et les indices o, t, ∞ sont relatifs aux valeurs prises par la variable C respectivement aux temps o, t, et ∞ .

- le coefficient n est sans dimension et sa valeur est reliée au mécanisme de la transformation. Des valeurs particulières de l'exposant n ont été calculées théoriquement. (voir J. BURKE (40)

et J. W. CHRISTIAN (41)).

- le coefficient $\underline{k}$, qui varie avec la température, a comme dimension $[t]^{-1}$; il est fonction de la vitesse de réaction, donc de la température.

L'équation de JOHNSON-MEHL a été utilisée à de très nombreuses reprises pour décrire les phénomènes de germination-croissance, en particulier dans des travaux portant sur des alliages de type maraging par R. COURRIER (7) et C. SERVANT et al. (39).

En conséquence, si le phénomène étudié peut effectivement être décrit par une équation du type JOHNSON-MEHL, la variation d'un paramètre représentatif choisi pour le suivre sera :

$$C(t) = C_0 - (C_\infty - C_0) \left[1 - \exp - (kt)^n \right]$$

avec $\underline{C}$ devenant $\underline{H}$ dans le cas de la dureté, $\underline{L}$ dans le cas de la dilatométrie, ρ dans le cas de la résistivité.

Dans l'étude de la précipitation, la valeur de C_∞ n'est pas atteinte expérimentalement puisqu'un second phénomène (formation d'austénite de réversion) débute avant que la valeur maximale de la variable, correspondant à un temps infini de traitement, soit atteinte. On est donc amené à déterminer la valeur des trois inconnues C_∞ , $\underline{k}$, $\underline{n}$ de telle sorte que la courbe théorique obtenue se rapproche le plus possible de la courbe expérimentale. La méthode utilisée pour la recherche de ces coefficients est décrite dans l'annexe III.

II.2.1.2.- Energie d'activation apparente associée au phénomène de précipitation

Le phénomène étudié étant activé thermiquement, on peut poser :

$$v = \frac{dy}{dt} = A \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \text{ (équation d'Arrhénius)}$$

dans laquelle $\underline{y}$ représente la fraction de la matrice transformée et $v = \frac{dy}{dt}$ la vitesse d'avancement de la réaction étudiée. T est la température absolue à laquelle est effectuée l'expérience, R est égal à

2 cal. degré$^{-1}$. mole^{-1}et Q est l'énergie d'activation cherchée en cal. mole^{-1}. En écrivant cette égalité, on suppose que A est une constante, ce qui est effectivement vérifié à posteriori par l'obtention de droites dans la représentation Log $\frac{t}{n} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

En effet, dans notre étude, $\frac{dy}{dt}$ s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d(1 - \exp - (kt)^n)}{dt} = n\, k^n\, t^{n-1} \exp -(kt)^n = \frac{n}{t}(1 - y)\, k^n\, t^n$$

comme $k^n t^n = \text{Log}\ \frac{1}{1 - y}$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{n}{t}(1 - y)\ \text{Log}\ \frac{1}{1 - y} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Pour $\underline{y}$ donné :

$$(1 - y)\ \text{Log}\ \frac{1}{1 - y}\ \text{Cte}$$

donc, Log $\frac{t}{n}$ devient proportionnel à $\left(\frac{Q}{R}\right)\cdot\frac{1}{T}$. La pente de la droite Log $\frac{t}{n} = f\left(\frac{1}{RT}\right)$ donne Q, l'énergie d'activation apparente cherchée. Un programme permet de calculer les valeurs de $\frac{t}{n}$ pour des valeurs de $\underline{y}$ imposées, aux différentes températures étudiées. La valeur de Q est finalement déterminée par la méthode des moindres carrés.

II.2.1.3.- Résultats

Nous avons déjà pu remarquer, sur la courbe enregistrée à 460°C en résistivité, que la première étape de précipitation peut se décomposer en fait en deux stades. Mais dans les expériences de dureté et dilatométrie, du fait de la moindre sensibilité de ces méthodes dans le cas de notre étude, la précipitation ne semble en fait s'effectuer que de façon monotone et unique.

Nous examinerons tout d'abord les résultats obtenus par ces deux méthodes, ce qui nous permettra de les comparer à ceux indiqués dans la littérature (qui ne considèrent également qu'une seule étape de précipitation). Nous analyserons ensuite les résultats obtenus par résistométrie.

a) Dureté et dilatométrie

Tableau I : résultats des essais de dureté

θ °C	k (h^{-1})	n
260	0,013	0,57
300	0,021	0,59
350	0,074	0,70
400	0,15	0,64
440	0,23	0,51
485	0,43	0,46
530	0,67	0,45

Les valeurs de n déterminées à partir des courbes de dureté sont tout d'abord proches de 2/3 entre 260 et 400°C ; elles décroissent ensuite jusqu'à 0,45 pour 530°C. Parallèlement, la valeur de k augmente et celles de l'énergie d'activation, déterminées pour différentes valeurs de y sont toutes voisines de 35 kcal. $mole^{-1}$.

Tableau II : résultats des essais de dilatométrie.

θ °C	k (h^{-1})	n
500	0,59	0,72
515	0,84	0,87
530	1,69	0,71
555	2,13	0,61
568	4,52	0,91

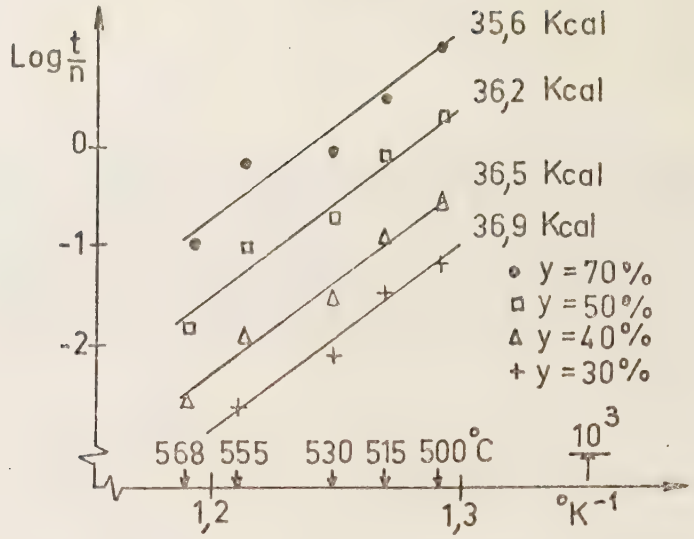


FIGURE 11 - Energie apparente d'activation de la précipitation obtenue à partir des résultats de dilatométrie.

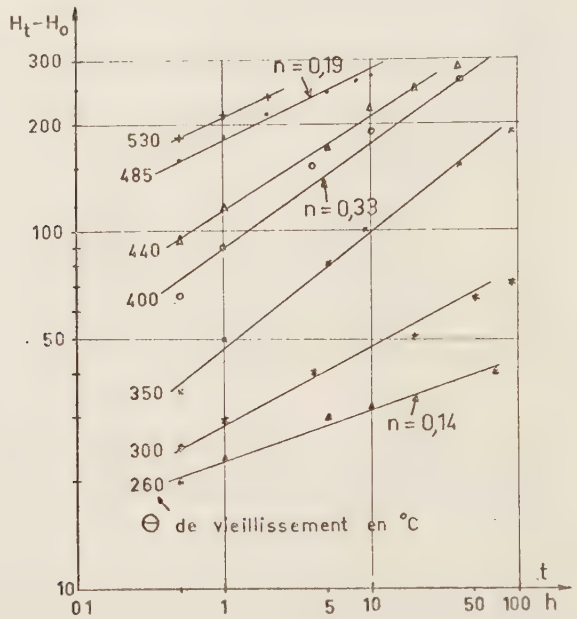


FIGURE 12 - Courbes Log $(H_t - H_o)$ = f (Log t) pour la détermination du coefficient n de l'équation $\frac{dy}{dt} = Kt^{n-1}$ suivant la méthode de S. FLOREEN et al. (42).

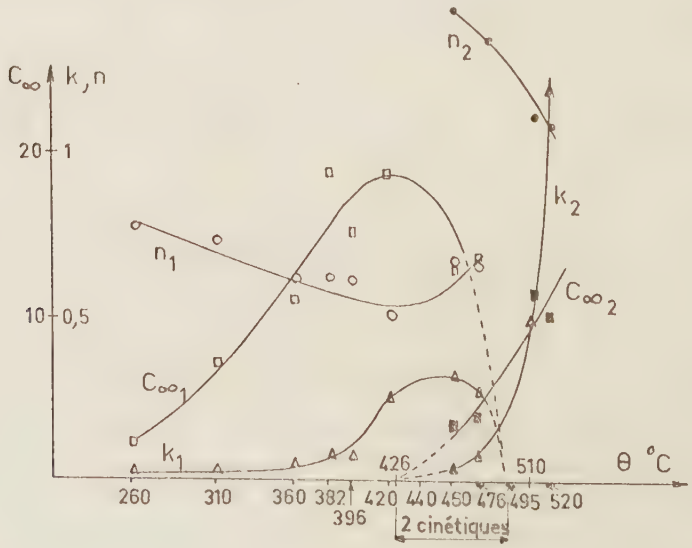


FIGURE 13 - Evolution des coefficients k, n, C en fonction de la température de vieillissement isotherme pour les cinétiques de précipitation obtenues par résistivité.
Indice 1 = 1ère cinétique, Indice 2 = 2ème cinétique.

En dilatométrie, les essais correspondent à des températures plus élevées car, dans le cas de notre étude, cette méthode est moins sensible du fait des faibles variations de volume mises en jeu. Les valeurs de $\underline{n}$ sont comprises entre 0,6 et 0,9. La valeur de $\underline{k}$ augmente avec la température comme dans le cas de la dureté. La figure 11 donne les valeurs de l'énergie d'activation qui sont voisines de 36 kcal. $mole^{-1}$.

Il faut cependant remarquer que par les deux méthodes utilisées les valeurs de $\underline{n}$, et surtout celles de $\underline{k}$, sont sensiblement différentes pour une même température considérée. Ainsi pour 530°C, $\underline{k}$ et $\underline{n}$ sont respectivement égaux à 0,67 et 0,45 d'après les résultats de dureté, tandis qu'ils prennent les valeurs de 1,69 et 0,71 si on se fie aux résultats dilatométriques.

La méthode mathématique de dépouillement par itération est suffisamment précise pour ne pas conduire à de telles différences, du moins lorsque l'on peut disposer d'un nombre suffisant de valeurs. Nous pensons plutôt que la divergence constatée est due au fait que, pour chaque méthode d'étude, on suppose une proportionnalité entre la cause et l'effet observé, c'est-à-dire entre la quantité de précipités formés d'une part, et d'autre part, soit l'augmentation de dureté, soit l'importance de la contraction dilatométrique.

Or, il n'y a aucune raison de supposer que les variations de dureté et de longueur d'une éprouvette sont reliées de la même manière à la quantité de précipités formés. D'autre part, les effets qui sont observés soit en dureté, soit en dilatométrie n'ont pas obligatoirement pour origine la seule formation de précipités, et d'autres évolutions peuvent modifier en sens inverse la dureté et les dimensions de l'échantillon. Par exemple, la restauration de la structure qui a lieu parallèlement à la précipitation est plus sensible en dureté qu'en dilatométrie ; de plus, ce phénomène de restauration se traduit par une chute de dureté (alors que ce paramètre est accru par la précipitation) tandis qu'il s'accompagne d'une contraction de même sens que celle provoquée par la précipitation. Cependant, pour cerner et comprendre les phénomènes mis en jeu, l'utilisation de plusieurs méthodes est nécessaire. Il convient alors d'être prudent dans l'interprétation des résultats.

Donc, en considérant le phénomène de précipitation à partir des essais de dureté et de dilatométrie, on remarque que n reste en général de l'ordre de 1/2 à 2/3 , cette dernière valeur étant celle que la théorie prévoit pour une précipitation s'effectuant sur les dislocations (40,41) ; l'énergie d'activation apparente correspondante est située entre 30 et 40 kcal.mole^{-1}.

Dans la littérature, les premières études concernant la cinétique de durcissement des alliages à base de Fe-Ni, ont été interprétées en ne considérant, comme nous venons de le faire, qu'une seule étape pour le processus considéré. Ainsi :

- S. FLOREEN et R. F. DECKER (42) en 1962, puis S. FLOREEN (43) en 1964 se servent, pour exprimer leurs résultats de dureté, de la relation $\frac{dy}{dt} = K\, t^{n-1}$, la fraction transformée y étant prise égale, comme nous l'avons supposé, à $\frac{H_t - H_o}{H_\infty - H_o}$. En intégrant cette relation et en passant aux logarithmes, ces auteurs obtiennent :

$$\text{Log}\,(H_t - H_o) = \text{Log}\,\frac{H_\infty - H_o}{n} K + n\,\text{Log}\,t$$

Il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de H_∞ , pour tracer la droite $\text{Log}\,(H_t - H_o) = f\,(\text{Log}\,t)$, dont la pente est égale à n.

La première étude portait sur un acier maraging industriel Fe-18,4 Ni-7 Co-4,5 Mo-0,2 Ti, la seconde sur des alliages ternaires à base de Fe-18Ni avec des additions de 4,4 Be ou 2,9 Ti ou 2,5 Al. Dans tous les cas la valeur de n obtenue a été trouvée égale à 0,2. L'énergie d'activation mesurée à partir de la pente des droites représentant $\text{Log}\,t = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (t = temps nécessaire, à la température T, pour atteindre un niveau de dureté H_v déterminé) augmente de 20 (H_v = 360) à 50 (H_v = 500) kcal.mole^{-1} dans le cas de l'acier maraging. Pour les alliages ternaires, les valeurs sont mal définies, mais voisines de 30 kcal.mole^{-1}.

- K. DETERT (44), en 1966, par mesure de la résistivité sur un acier maraging Fe-17,5 Ni-5,5 Co-4,7 Mo-0,42 Ti se sert d'une relation analogue $\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \left(\frac{t}{\tau}\right)^n$ avec $\Delta\rho = \rho_t - \rho_o$ (ρ_t = résistivité au temps t, ρ_o = résistivité initiale et τ = constante de temps du phénomène). La valeur obtenue pour n est de 0,25 . L'énergie d'activation mesurée par la pente de la droite du graphique $\frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est égale à 35 kcal.mole^{-1}.

- W. A. SPITZIG (45) en 1970, en considérant globalement le phénomène de vieillissement, détermine à partir de l'équation $\sigma_t - \sigma_o = A t^n$ (σ_t = limite élastique au bout d'un temps t, σ_o = limite élastique initiale) une valeur de n égale à 0,2. L'auteur n'indique pas la valeur de l'énergie d'activation. L'étude a été faite dans le cas d'aciers maraging type 250(Fe-18,1 Ni-7,5 Co-5,1 Mo-0,5 Ti) et type 300 (Fe-18,1 Ni-8,8 Co-5 Mo-0,75 Ti).

On remarque donc que ces auteurs :

- ont analysé leurs résultats avec des équations de type parabolique $y = k\, t^n$ qui ne correspondent pas à des équations d'évolution des réactions hétérogènes maintenant admises, telles que celle de JOHNSON-MEHL que nous avons utilisées ou celle d'AUSTIN RICKETT (40) ($\frac{y}{1-y} = (kt)^n$)

- ont déterminé une valeur de n constante, ce que nous n'obtenons pas même en dépouillant nos résultats par leur méthode (fig. 12) : ce n'est qu'avec un tracé manquant de précision et seulement pour les températures supérieures à 350°C, que des droites parallèles de pente n voisine de 0,25 sont obtenues.

Les valeurs des coefficients n que nous déterminons à l'aide de l'équation de JOHNSON-MEHL ne peuvent donc être comparées à celles trouvées par les auteurs précités puisque les équations employées sont différentes. Cependant, la valeur de l'énergie d'activation apparente que nous avons déterminée est en bon accord avec celles trouvées par ces différents auteurs :

- dans le cas de S. FLOREEN et al. (42) ceci est dû au fait que par la méthode du temps de réaction fractionnaire qu'ils ont employée, la valeur de l'énergie d'activation déterminée est indépendante de la

fonction choisie (40). Remarquons que cette méthode est valable, parce que la valeur de n déterminée par ces auteurs ne change pas dans l'intervalle de température considéré.

- dans le cas de la détermination de DETERT (44) qui a employé la méthode de la constante de vitesse, la fonction choisie intervient. Mais, comme cet auteur obtient une droite, dans le graphe $\frac{1}{\tau} = f(\frac{1}{T})$, nous devons admettre que la fonction choisie se trouve vérifiée par l'expérience dans l'intervalle de température et de temps considéré. Par ailleurs, la valeur de Q trouvée s'accorde bien avec celles déterminées par les autres auteurs. Remarquons que cette méthode se trouve encore justifiée parce que le coefficient n reste constant. Mais, elle ne permet de considérer que le phénomène global, et non les variations de l'énergie d'activation en fonction de y.

Le fait que la valeur de l'énergie d'activation apparente ($\simeq$ 35 kcal.mole^{-1}) soit nettement inférieure aux valeurs habituellement trouvées pour la diffusion d'éléments en substitution dans le fer (par exemple 60 kcal.mole^{-1} pour le molybdène) est relié à la structure de la martensite en lattes à forte densité de dislocations facilitant la diffusion par les courts-circuits que sont les lignes de dislocations ("pipe diffusion") (46).

b) Résistivité

Les résultats obtenus sont représentés sous la forme d'un tableau (tableau III) et par la figure 13.

Tableau III : Résultats des essais de résistivité.

θ °C	Etape	k(h^{-1})	n
260	I	0,015	0,77
310	I	0,024	0,72
360	I	0,050	0,61
382	I	0,079	0,62
396	I	0,074	0,62
420	I	0,257	0,50
426	I	0,167	0,56
	II	non exploitable	
440	I	0,44	0,50
	II	non exploitable	
460	I	0,32	0,68
	II	0,047	1,44
476	I	0,27	0,65
	II	0,055	1,35
495	I	non exploitable	
	II	0,59	1,17
510	II	0,49	0,84
520	II	1,20	1,10

Deux stades, notés I et II, sont donc mis en évidence, et apparaissent très nettement sur le graphique des énergies d'activation (figure 14). Le tableau III et les figures 13 et 14 permettent de dégager les observations suivantes :

a) aux températures inférieures à 426°C, la courbe expérimentale est décrite par une seule équation (I). $\underline{n_1}$ décroît faiblement de 0,77 à 0,50. L'énergie d'activation est très faible, voisine de 15 kcal.$mole^{-1}$.

b) aux températures supérieures à 495°C, une seule équation (II) décrit l'évolution de la courbe expérimentale. Les valeurs de $\underline{n_2}$ sont sensiblement supérieures (0,87 - 1,1 - 1,4) à celles trouvées pour la première étape. L'énergie d'activation est voisine de 70 kcal.$mole^{-1}$.

c) aux températures intermédiaires, c'est-à-dire comprises entre 426°C et 495°C, les courbes expérimentales comportent successivement les deux étapes I et II. Nous remarquons que les valeurs de $\underline{n}$ et de $\underline{k}$ pour certaines cinétiques n'ont pu être déterminées. Par exemple,

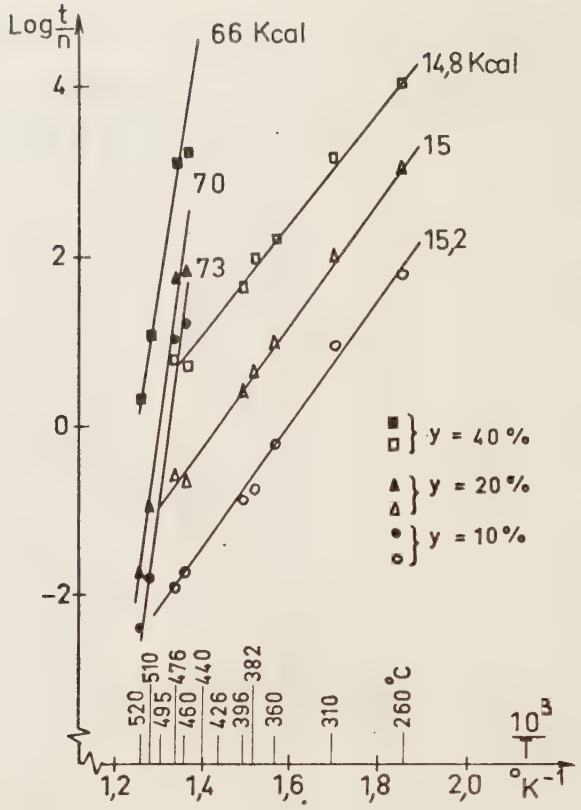


FIGURE 14 - Energie apparente d'activation de la précipitation obtenue à partir des résultats de résistivité.

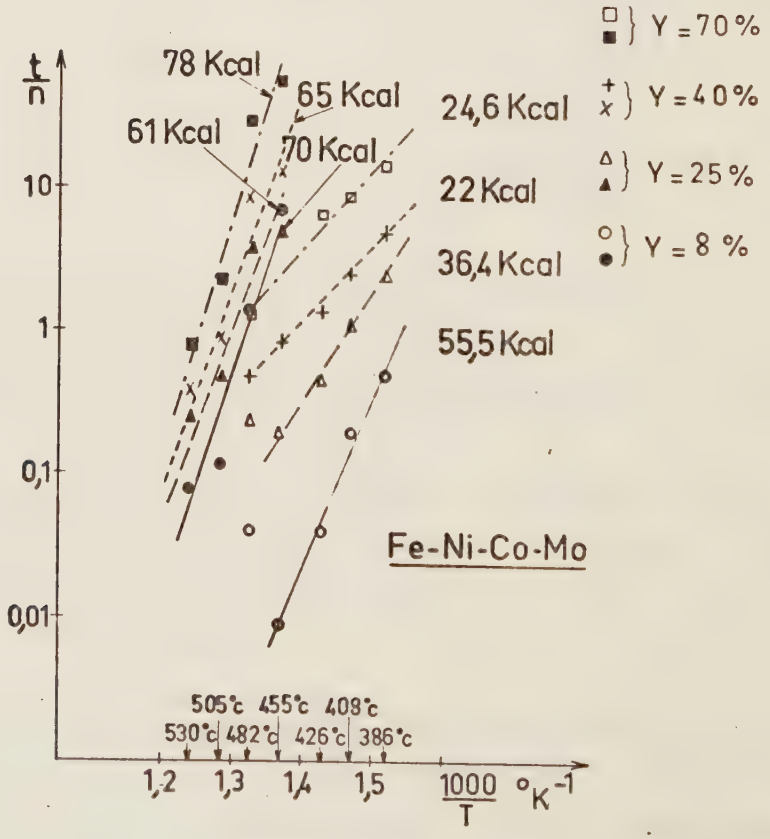


FIGURE 15 - Energie apparente d'activation de la précipitation obtenue à partir des résultats de résistivité pour un alliage quaternaire Fe Ni Co Mo (d'après C. SERVANT ref. 7).

pour les températures voisines de 430°C (apparition du stade II), les résultats de l'ordinateur montrent que la courbe théorique s'écarte par valeurs inférieures de la courbe expérimentale. Cet écart correspond au début du deuxième stade. Mais ce stade II étant de faible amplitude à cette température, aucun point d'inflexion n'est visible sur la courbe, et ce stade II ne peut être exploité. Il ne pourra être étudié qu'à partir de 460°C.

L'existence d'un premier stade de précipitation (ou préprécipitation) a tout d'abord été mise en évidence de façon indirecte par D. T. PETERS et C. R. CUPP (46) en 1966 et D. T. PETERS (47) en 1967. Par mesures de résistivité, ces auteurs ont déterminé un premier stade de précipitation à des températures inférieures à 450°C, dans le cas d'un alliage quaternaire Fe-18 Ni-8 Co-5 Mo et d'un acier maraging type 250. En se servant de l'équation $C_t = C_o - kt^n$ (C_o = concentration initiale en Mo, C_t = concentration au temps t), les auteurs ont trouvé que l'exposant n variait de 0,33 (pour 357°C) à 0,50 (pour 593°C). Le calcul de l'énergie d'activation a été effectué en portant $\text{Log } t = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (sans tenir compte de la variation de n), t étant le temps nécessaire pour atteindre une valeur de 0,8 pour le rapport $\frac{\rho}{\rho_o}$; dans le cas de l'alliage quaternaire deux droites parallèles sont obtenues, décalées au niveau de 450°C ; leur pente conduit à une énergie d'activation apparente égale à 42,8 kcal.mole^{-1}. Dans le cas de l'acier maraging industriel, deux droites sont obtenues, décalées vers 450°C, mais non parallèles. L'énergie d'activation est encore égale à 42,8 kcal.mole^{-1} pour les températures supérieures à 450°C mais elle n'a pas été déterminée pour les températures inférieures (on peut l'estimer, d'après les données, égale à 30 kcal.mole^{-1}). Les mesures de dureté effectuées sur l'alliage quaternaire confirment l'existence de deux stades, mais l'énergie d'activation est alors de 30 kcal.mole^{-1}. Le premier stade est attribué à la germination aléatoire au sein de la matrice d'un précipité riche en Mo ; le deuxième stade correspond à la dissolution de ce premier précipité et à la formation d'un deuxième précipité localisé sur les dislocations.

La présence de traînées de diffusion ("streaks") apparaissant sur les diagrammes de diffraction électronique dès que la durée de

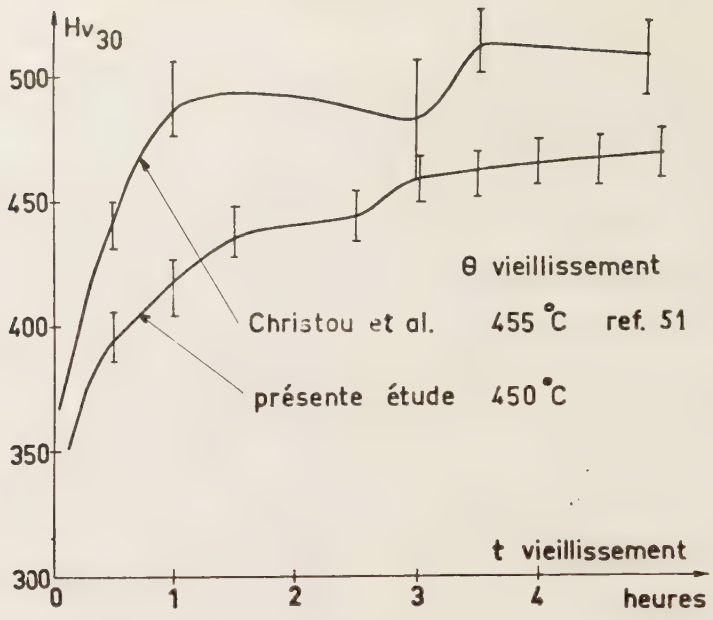


FIGURE 16 - Mise en évidence d'un premier stade de précipitation en dureté.

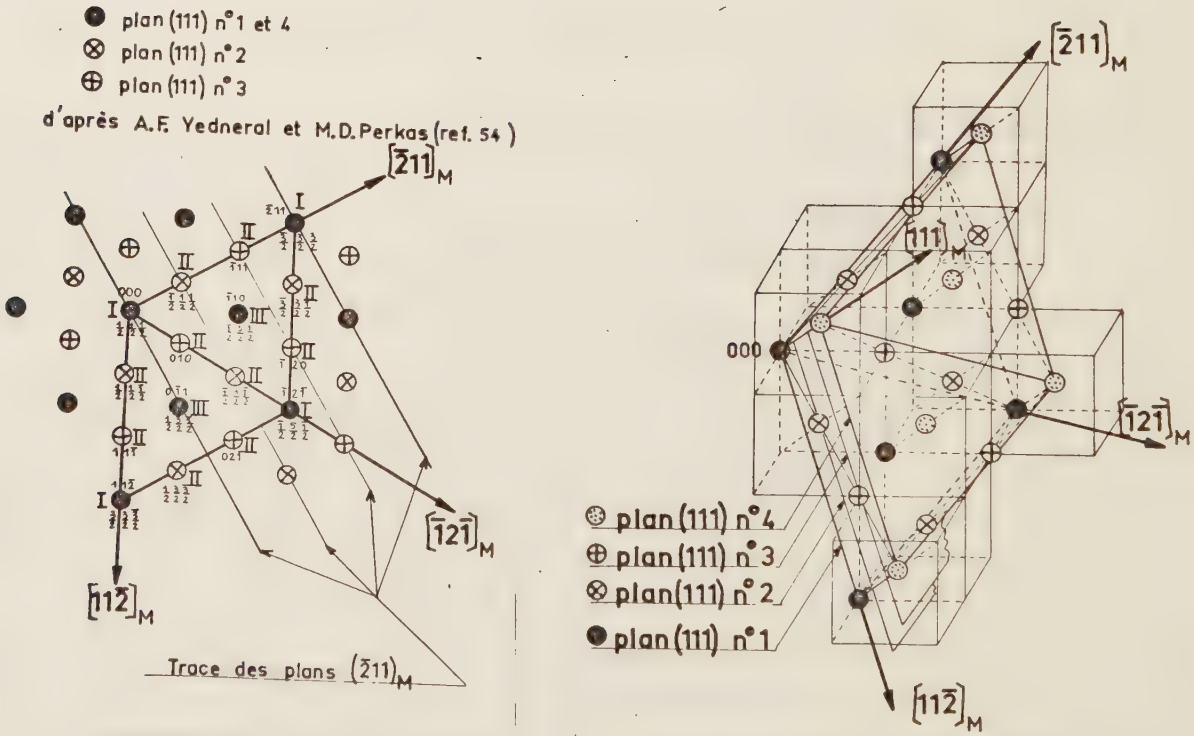


FIGURE 17 - Maille des domaines ordonnés apparaissant pendant les premiers stades de la précipitation suivant A.F. YEDNERAL et al.
a) projection suivant une direction [111] (ref. 54).
b) construction dans l'espace à partir de la projection précédente.

vieillissement est prise égale à 2 minutes à 475°C, a permis à R. D. GARDWOOD et R. D. JONES (48) en 1966 de supposer l'existence d'un stade de préprécipitation relié à la formation de zones G. P. Ces résultats ont été obtenus sur un acier maraging ne comportant ni molybdène ni cobalt(25,7 Ni-1,7 Ti-0,23 Al-0,4 Nb)ayant une structure martensitique développée par écrouissage en dessous de la température ambiante,suivi ou non d'un refroidissement à -196°C.

Par diffraction des rayons X, l'existence de domaines cohérents a été nettement mise en évidence par la présence de raies satellites au voisinage des raies de diffraction de la martensite par J. MANENC et al. (49) en 1969 dans un alliage Fe-7,4 Ni-7 Mn-3,5 Ti, et de façon beaucoup moins nette dans un alliage quaternaire Fe-17,7 Ni-8,8 Co-3 Mo.

Le stade de préprécipitation a également été déduit d'études de revenus à des températures supérieures à 500°C effectués sur des alliages vieillis préalablement à des températures inférieures à 450°C par Ye. A. ALEKSENKO et al. (50) en 1970. Dans le cas d'un alliage Fe-16,4 Ni-15,1 Co-5,25 Mo vieilli pendant 6 heures à 420°C, au cours d'un revenu à 500°C, la dureté diminue, tandis que le paramètre cristallin et la résistivité augmentent durant les deux premières minutes : ceci correspond au stade de dissolution de préprécipités formés à 420°C (retour du molybdène en solution). Puis la dureté augmente, le paramètre et la résistivité diminuent, ce qui correspond à l'évolution normale associée à la précipitation proprement dite (2ème stade).

De même, par dureté, A. CHRISTOU et R. W. LOWRY (51) ont mis en évidence, en 1970, un stade de préprécipitation dans un acier maraging à des températures inférieures à 450°C (fig. 16). Nous avons nous-mêmes obtenu un résultat semblable que nous avons reporté sur cette même figure. Cependant, les essais de dureté sont toujours entachés d'erreurs importantes et la confiance que l'on doit avoir en ces résultats doit être modérée ; en particulier, nous ne pensons pas que de tels résultats puissent être utilisés pour une étude cinétique, telle que celle développée précédemment.

En 1970, K. SOENO et T. KURODA (52), par mesures de résistivité effectuées à la température de l'azote liquide sur un alliage quaternaire Fe-18 Ni-9 Co-5 Mo, constatent l'existence de deux stades avec une discontinuité vers 425°C. Mais les énergies d'activation sont identiques dans le premier et le second stade : elles ont été trouvées voisines de 35 kcal.mole^{-1}. Remarquons que la valeur déterminée pour le second stade (hautes températures) ne l'est que par deux points et les auteurs précisent "qu'il est possible que cette énergie atteigne 49 kcal.mole^{-1}."

V. B. SPIRIDINOV (53), en 1971, met en évidence dans plusieurs aciers susceptibles de former des précipités intermétalliques (dont des aciers maraging Fe-18 Ni-4 Co-6 Mo-Ti et Fe-18 Ni-9 Co-5 Mo-Ti) la présence de deux étapes par résistivité ; il interprète également la cinétique observée à partir de l'équation de JOHNSON-MEHL. Le premier stade est assimilé à la formation de ségrégations ou d'atmosphères de Mo, Ti, Al, Cu autour des dislocations, et n est alors égal à 1/3. La seconde étape correspond à la croissance dans la troisième dimension des germes formés précédemment et n devient égal à 1/2. L'énergie d'activation trouvée (38-45 kcl.mole^{-1} est sensiblement la même dans les deux stades.

En 1971, A. F. YEDNERAL et al. (54) montrent par diffraction électronique qu'il y a mise en ordre des atomes de Mo dans de petits volumes, et ceci dans le domaine 420-460°C. La maille de la surstructure, construite à partir de plusieurs mailles C.C., est représentée sur la figure 17. La figure 17a est la projection de la maille parallèlement à la direction $[111]_M$; la figure 17b est la maille dans l'espace que nous avons construite à partir de la figure a. Cette surstructure peut être considérée comme la superposition de 3 plans de type $(111)_M$ numérotés 1, 2, 3, le plan N° 4 étant identique au plan N° 1. Ses paramètres sont

$$a_1 = a_M [112] = a_M \sqrt{6}, \; a_2 = a_M [211] = a_M \sqrt{6}, \; c = \frac{a_M}{2} [111] = a_M \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Elle contient 9 atomes. Les atomes de Mo sont situés tous les trois plans de type $\{112\}_M$ suivant une direction de la famille $\langle 111 \rangle_M$:

par exemple la direction $[111]_M$ et les plans $(\bar{2}11)_M$ (représentés sur la figure), $(11\bar{2})$ et $(\bar{1}2\bar{1})$. Les atomes de Mo peuvent occuper ainsi les sites I et III. La composition des domaines, en fonction de l'occupation des plans $\{112\}$, passerait par les variantes suivantes : $A_8B \rightarrow A_7B_2 \rightarrow A_2B$. (Sites I occupés $\rightarrow A_8B$, sites III occupés $\rightarrow A_7B_2$, sites I et III occupés $\rightarrow A_2B$), avec A = Fe, Ni, Co et B = Mo. Elle serait voisine de A_7B_2 pour l'acier Fe-15 Ni-15 Co-5 Mo et de A_2B pour Fe-12 Ni-15 Co-10 Mo.

L'étude approfondie des diagrammes de diffraction et des facteurs de structure montre qu'en fait, les atomes des sites II ne sont pas situés aux positions $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ suivant l'axe c de la superstructure, mais à la position $\frac{1}{2}$. L'arrangement est alors identique à celui de la phase hexagonale ω observée classiquement avec les alliages de titane et de zirconium. La séquence suivante a donc été proposée par ces mêmes auteurs (55) dans le cas d'un alliage quaternaire :

"Strain aging" de la martensite avec formation d'hétérogénéités de concentrations mettant en jeu les atomes substitutionnels de molybdène. $\Rightarrow$ Formation de ségrégations et de précipités métastables ordonnés du type ω $\Rightarrow$ Phase stable intermétallique $(FeNiCo)_2Mo$

Le stade I pourrait donc être précédé par la formation d'hétérogénéités de concentration, ce qui pourrait expliquer l'augmentation quasi instantanée de dureté observée au début du vieillissement.

Parallèlement, en 1971, J. BOURGEOT et al. (56) ont montré l'existence du stade de préprécipitation par microscopie électronique et ont obtenu les mêmes diagrammes de diffraction que les auteurs précédents dans le cas d'un alliage Fe-17,6 Ni-8,6 Co-4,8 Mo. Leur interprétation est analogue : il y aurait précipitation d'un composé cohérent et ordonné de type hexagonal mais avec a = 7,02 Å et c = 2,48 Å . Quatre familles de zones, d'orientation différente par rapport au réseau de la martensite, ont été déterminées. Le diamètre des zones, déduit de leur contraste en champ sombre, a été estimé à quelques dizaines d'angströms.

Par spectrométrie MOSSBAUER, ces mêmes auteurs (57) ainsi que

G. LE CAER (146) ont montré que ces préprécipités étaient fortement enrichis en molybdène.

Des résultats obtenus au microscope ionique à émission de champ (147) confirment l'enrichissement des précipités en molybdène et montrent que leur taille au bout de 16 heures à 440°C (Fe-16 Ni-15 Co-5 Mo) est de 10 à 80 Å (moyenne 30 Å) ; ceux-ci sont très bien dispersés et leur distance moyenne varie de 60 à 100 Å.

Au terme de cette analyse bibliographique, nous remarquerons donc que :

a) l'existence de deux stades dans la précipitation est désormais bien établie et que la transition entre les deux stades s'opère aux alentours de 420-450°C. Dans le cas de cette étude nous avons observé une température de transition voisine de 420°C.

b) peu d'études cinétiques ont été effectuées ; les valeurs de n alors trouvées sont plus faibles que celles que nous avons obtenues (0,3-0,5 au lieu de 0,5-1,4).

c) les valeurs des énergies d'activation sont, soit les mêmes pour les deux stades (42 kcal.mole^{-1}), soit moins différentes que celles que nous avons déterminées (35 (I) - 49 (II) au lieu de 15 (I) - 70 (II) kcal.mole^{-1}). Cette différence est certainement due, aussi bien à la méthode expérimentale qu'à la méthode de dépouillement employées. En effet, dans une étude analogue (39) à celle faite ici, c'est-à-dire par mesure de la résistivité à la température même du traitement, et par la même méthode de dépouillement, sur un alliage synthétique Fe-18,6 Ni-9 Co-4,9 Mo, les résultats suivants ont été obtenus. (Tableau IV et figure 15) :

Tableau IV : résultats des essais de résistivité dans le cas de l'alliage quaternaire.

θ °C	Etape	$k(h^{-1})$	n
386	I	0,11	0,77
408	I	0,22	0,71
426	I	0,42	0,52
455	I	0,56	0,40
	II	0,04	0,60
482	I	0,55	0,76
	II	0,06	0,70
506	II	0,91	0,93
530	II	1,20	1,15

On constate donc l'existence de deux stades de précipitation avec une température de transition proche de 450°C. Le tableau IV permet de constater que les coefficients n sont semblables à ceux obtenus pour l'acier maraging, et la figure 15 montre un diagramme des énergies d'activation semblable. Dans le cas de l'acier maraging, la différence réside en la plus faible valeur de l'énergie d'activation pour les températures correspondant au premier stade. Ceci peut provenir du fait que non seulement le molybdène, mais aussi des éléments tels que le titane, le cuivre, l'aluminium sont susceptibles de former des précipités.

L'acier maraging industriel se comporte donc, du point de vue des cinétiques de vieillissement, comme un alliage synthétique quaternaire, à savoir :

- une première cinétique unique aux températures inférieures à 426°C,
- succession de deux cinétiques aux températures comprises entre 426°C et 495°C,
- une deuxième cinétique seule aux températures supérieures à 495°C.

Seules les énergies d'activation diffèrent légèrement.

Remarquons que divers auteurs ont montré que les deux stades de précipitation observés dans les alliages quaternaires existaient aussi dans le cas d'alliages ternaires Fe-Ni-Mo chargés en molybdène ($>$ 8 %) (50, 56)

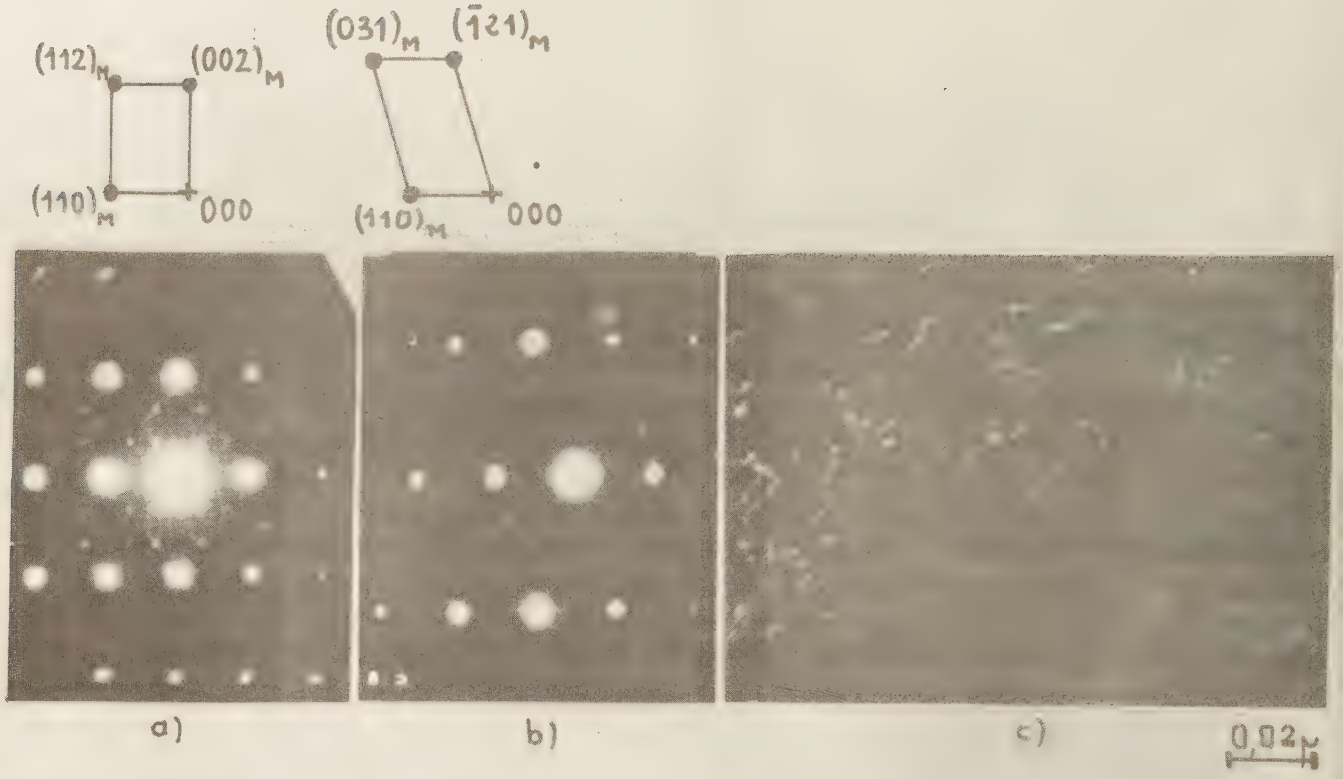


FIGURE 18 - Microscopie électronique sur lames minces : alliage Fe Ni Co Mo maintenu 6h 40 à 402°C (1er stade de la précipitation, Ref 7)
a, b) diagrammes de diffraction
b) fond noir

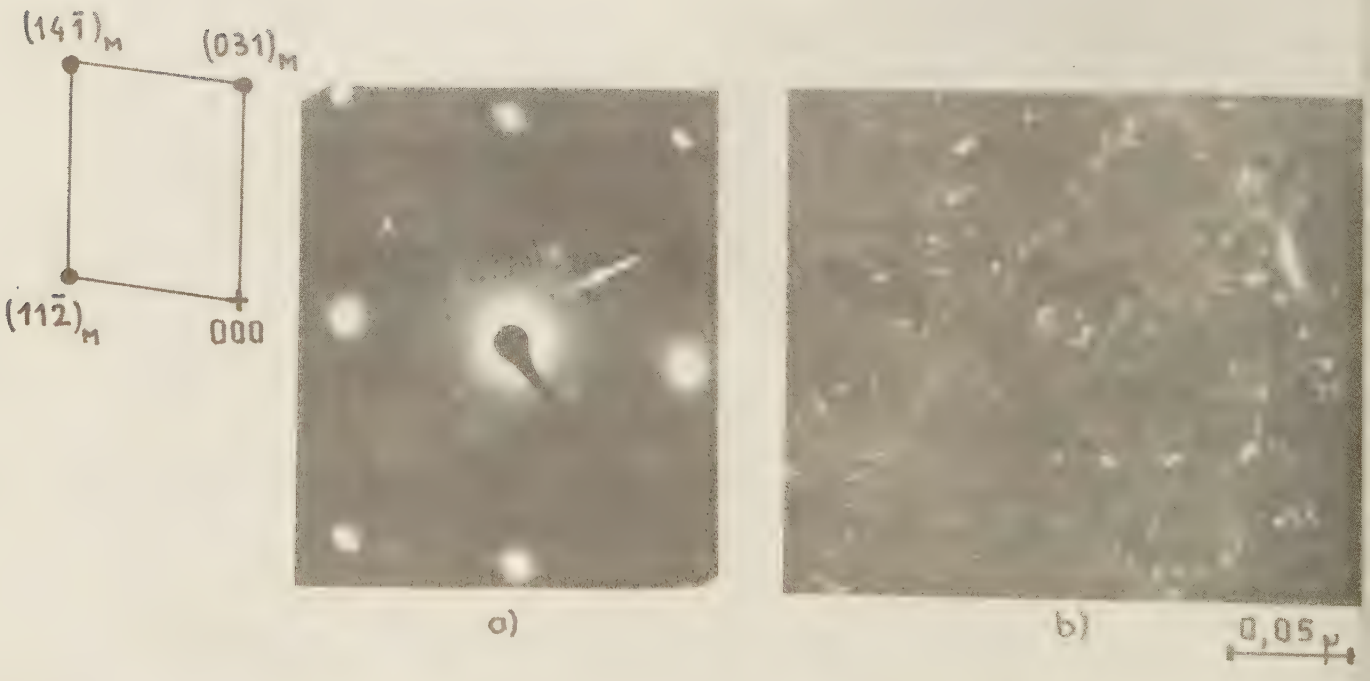


FIGURE 19 - Microscopie électronique sur lames minces : acier maraging maintenu 7h 30 à 396°C
a) diagramme de diffraction
b) fond noir (à partir de la tache marquée d'une flèche)

II.2.2.- Etude des précipités

II.2.2.1.- Microscopie électronique

Les précipités formés au cours de chacun des stades mis précédemment en évidence ont été étudiés par microscopie électronique.

a) Le premier stade de la précipitation, et en particulier les premiers instants, sont difficiles à mettre en évidence. Ainsi, ce n'est qu'après maintien de quelques heures à 400°C que des "spots" supplémentaires apparaissent sur les diagrammes de diffraction (Fig. 19a, 20a). Mais ces diagrammes sont complexes et, en particulier, on ne retrouve pas les coupes simples obtenues dans le cas de l'alliage quaternaire Fe-Ni-Co-Mo (Fig. 18a, b), qui mettent en évidence la phase ω(54,55,56) apparaissant durant le stade de préprécipitation de ces alliages. Cependant, si nous comparons les diagrammes de diffraction de la figure 18 (relatifs à l'alliage Fe-Ni-Co-Mo), et les diagrammes de diffraction des figures 20 a et 21 b (relatifs à l'acier maraging industriel), nous constatons qu'il existe une analogie certaine. Dans le cas de l'acier industriel, les taches de diffraction - autres que celles de la matrice - sont allongées et plus diffuses. A partir de cette observation, nous pouvons supposer que la phase ω observée dans les alliages quaternaires apparaît aussi dans l'acier industriel.

Comme dans le cas des alliages quaternaires (fig. 18 c), nous avons pu mettre en évidence les préprécipités formés, par la technique du fond noir (fig. 19 b, 20 b). Nous remarquons que la taille de ces préprécipités semble augmenter lorsqu'on augmente la durée de maintien à 396°C de 7 heures 30 à 14 heures 30 ; les images obtenues sont plus confuses et le nombre de préprécipités plus important que dans le cas de l'alliage quaternaire. Notons également que les préprécipités sont répartis dans la matrice martensitique. Après 100 heures de maintien à 396 °C, les diagrammes de diffraction montrent des taches supplémentaires plus intenses (fig. 21 a, b) et la précipitation est visible en champ clair. Les précipités doivent alors être incohérents ou semi-cohérents vis-à-vis de la matrice martensitique.

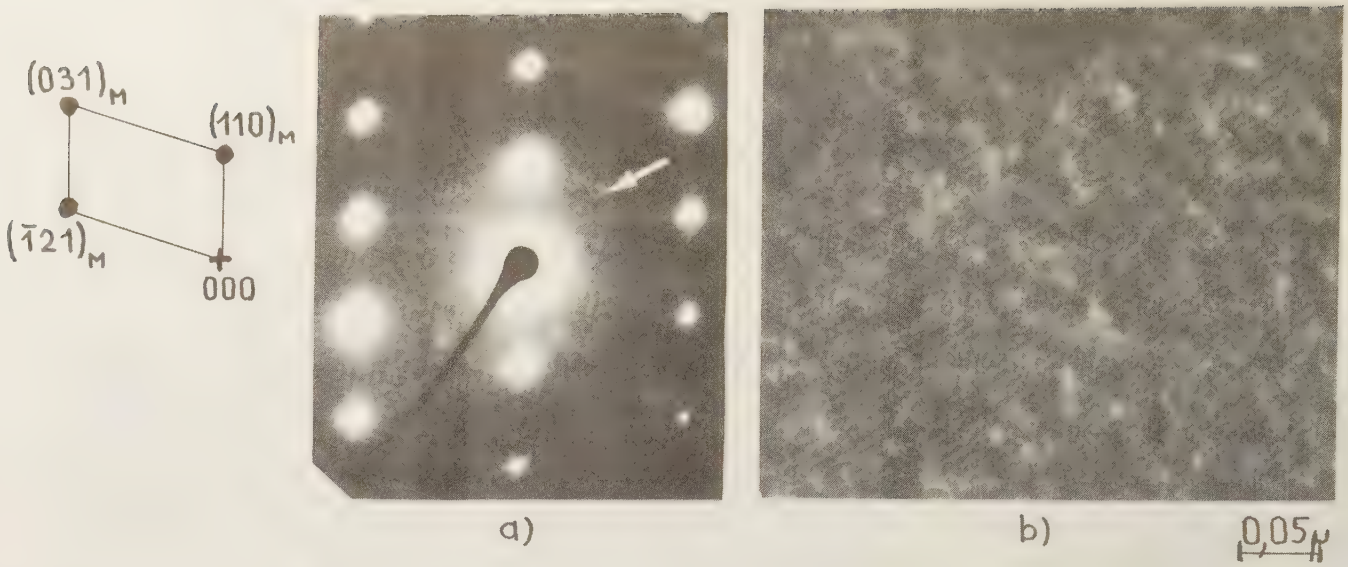
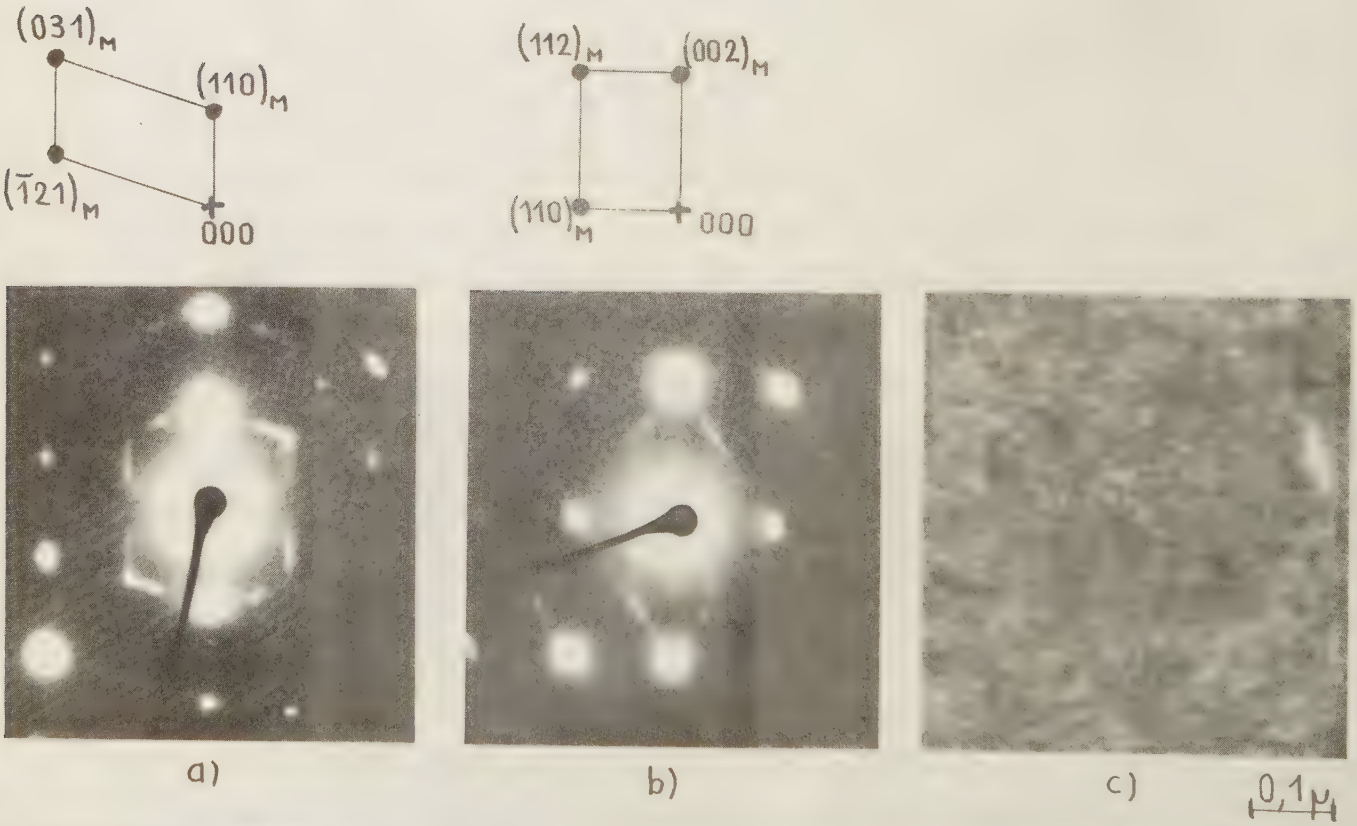


FIGURE 20 - Microscopie électronique sur lames minces : acier maraging maintenu 14h 30 à 396°C
a) diagramme de diffraction
b) fond noir (à partir de la tache marquée d'une flèche)



D'autre part, l'étude approfondie des diagrammes de diffraction obtenus par K. SHIMIZU et H. OKAMOTO sur un acier maraging vieilli 3 heures à 480°C (58) et par V. P. BRATILOV et V. M. KARDONSKII sur un alliage Fe-23,6 Ni-7,86 Mo vieilli 1,5 heure à 480°C (59) révèle que des coupes du réseau réciproque identiques à celles correspondant aux diagrammes de diffraction de nos figures 20 et 21 peuvent être obtenues si l'on considère que la phase précipitée est Ni_3Mo . Cette similitude entre les différents diagrammes de diffraction peut donc accréditer l'hypothèse émise par PERKAS et al. (60) suivant laquelle la phase ordonnée se transforme en une phase intermédiaire Ni_3Mo, cette dernière étant à son tour remplacée, pour de longues durées ou des températures élevées de traitement, par des phases de Laves du type Fe_2Mo.

La complexité des diagrammes de diffraction et des images obtenus en microscopie électronique ne permet pas une étude de la structure des préprécipités comme dans le cas des alliages quaternaires.

b) Le deuxième stade de la précipitation correspond à la formation de précipités intermétalliques stables. Ceci est confirmé par la micrographie électronique de la figure 22. Nous avons identifié ces précipités comme étant des phases Ni_3Mo et Fe_2Mo (fig. 23) mais la nature de ces phases est très controversée.

En effet, depuis les premières études concernant les aciers maraging, l'augmentation de la dureté et de la résistance a été attribuée à la formation de précipités intermétalliques et toute une série de travaux concernant la mise en évidence de ces précipités et leur nature a été effectuée.

Un tableau (Tableau 1, Annexe IV), qui concerne uniquement les alliages de type maraging contenant du molybdène et du titane, montre des résultats très différents suivant les auteurs lorsque l'on considère des alliages et des traitements très voisins. Il y a deux raisons principales à cette indétermination :

- la complexité de l'acier maraging industriel qui comporte de nombreux éléments susceptibles de conduire à un durcissement, tels que le molybdène, le titane, l'aluminium, le cuivre et qui, en outre, contient une quantité de carbone faible mais non négligeable ($\simeq$ 200 ppm)

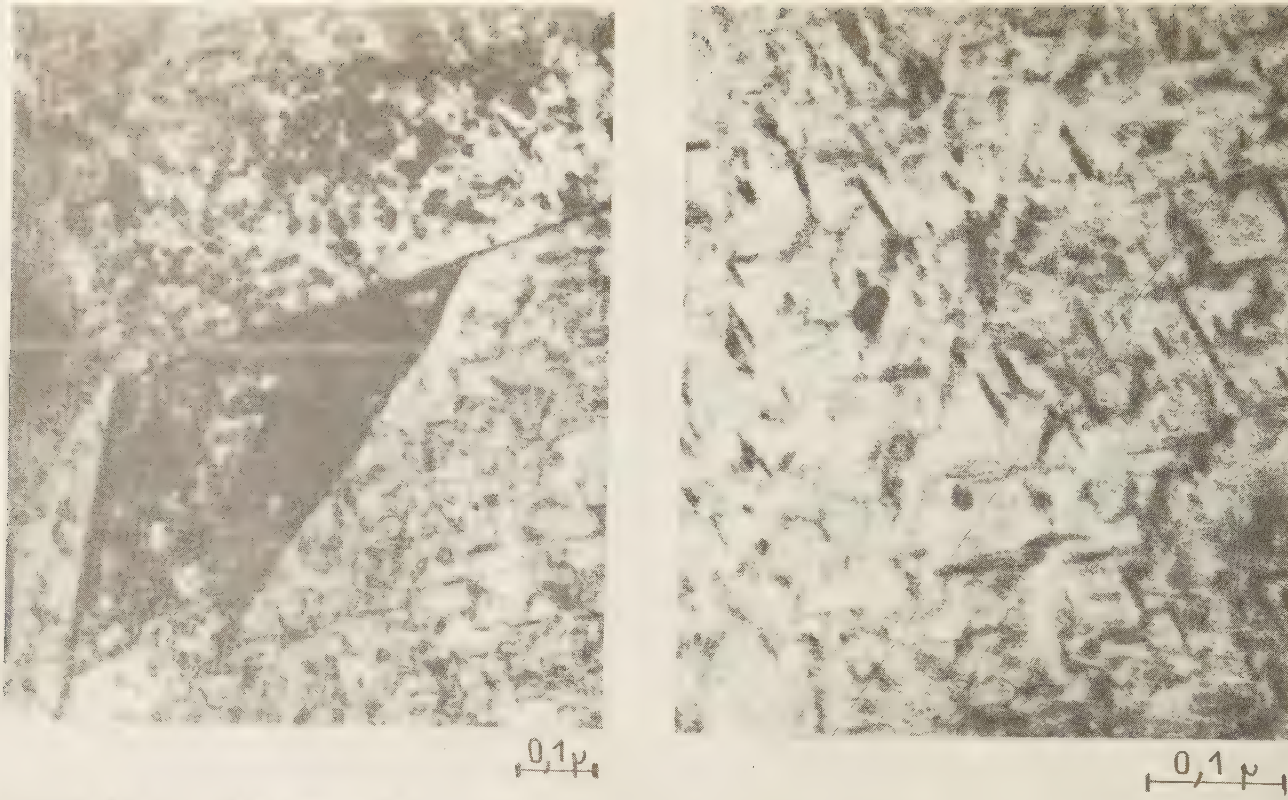
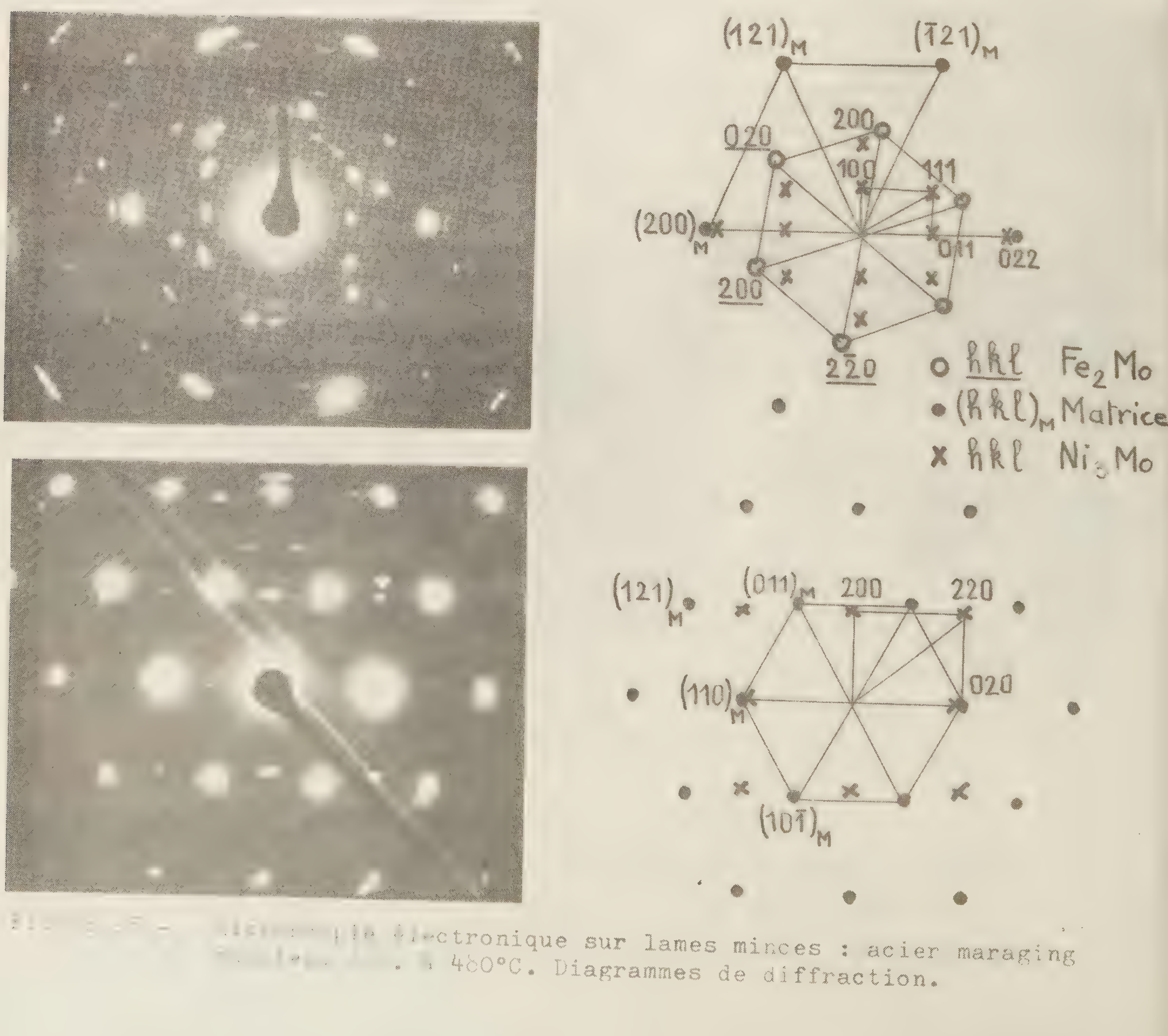


FIGURE [illegible] - [illegible]scopie électronique sur lames minces : acier maraging [illegible] 2h. à 480°C.



[illegible] - [illegible] électronique sur lames minces : acier maraging [illegible] . à 480°C. Diagrammes de diffraction.

- les erreurs assez notables résultant des mesures faites sur des clichés de diffraction électronique, erreurs d'autant plus importantes que les distances interréticulaires des composés susceptibles de précipiter sont très voisines (Tableau 2, Annexe IV).

Plusieurs remarques peuvent être encore formulées :

- la détermination de la nature de ces précipités , qui sont de petite taille, ne peut être effectuée en microscopie électronique qu'au bout de temps de vieillissement longs ($>$ 3 heures), ou pour des températures élevées ($>$ 460°C). Tous les résultats du tableau 1 correspondent donc seulement au deuxième stade de la précipitation.

- beaucoup d'études portent également sur des traitements très longs (de l'ordre de 100 heures) car les précipités sont alors plus gros et peuvent être extraits par des méthodes électrochimiques. L'acier se trouve alors dans un état "survieilli" ("overaging") ; l'interprétation généralement avancée est qu'il s'agit alors de précipités du type Fe_2Mo ou FeMo (phase σ).

- les difficultés peuvent provenir du fait que l'on recherche généralement des composés intermétalliques binaires d'équilibre, dont on connaît par ailleurs les distances interréticulaires. Rien ne laisse supposer que les précipités soient à l'état d'équilibre et qu'ils soient binaires. Ce dernier point est bien mis en évidence par des déterminations récentes qui conduisent à des formules telles que : $(FeNiCo)_2Mo$, Ni_2FeMo,...

Compte tenu de toutes ces remarques, nous n'avons pas cherché à déterminer de façon plus précise la nature des précipités formés au cours du deuxième stade de la précipitation.

La microscopie électronique est donc une méthode qui ne permet pas d'obtenir des renseignements complets concernant l'étude des précipités dans l'acier maraging. En effet, si elle permet dans le deuxième stade de mettre en évidence les précipités et de déterminer leur nature, elle ne permet -dans le premier stade- que la mise en évidence des préprécipités.

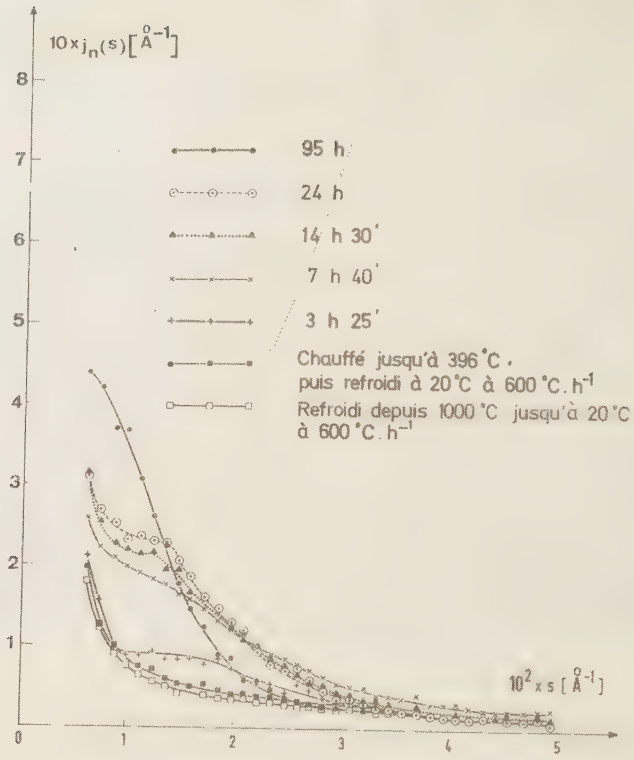


FIGURE 24 - Diffusion centrale. Courbe de diffusion $j_n(s) = f(s)$ pour un acier maraging maintenu des temps croissants à 396°C.

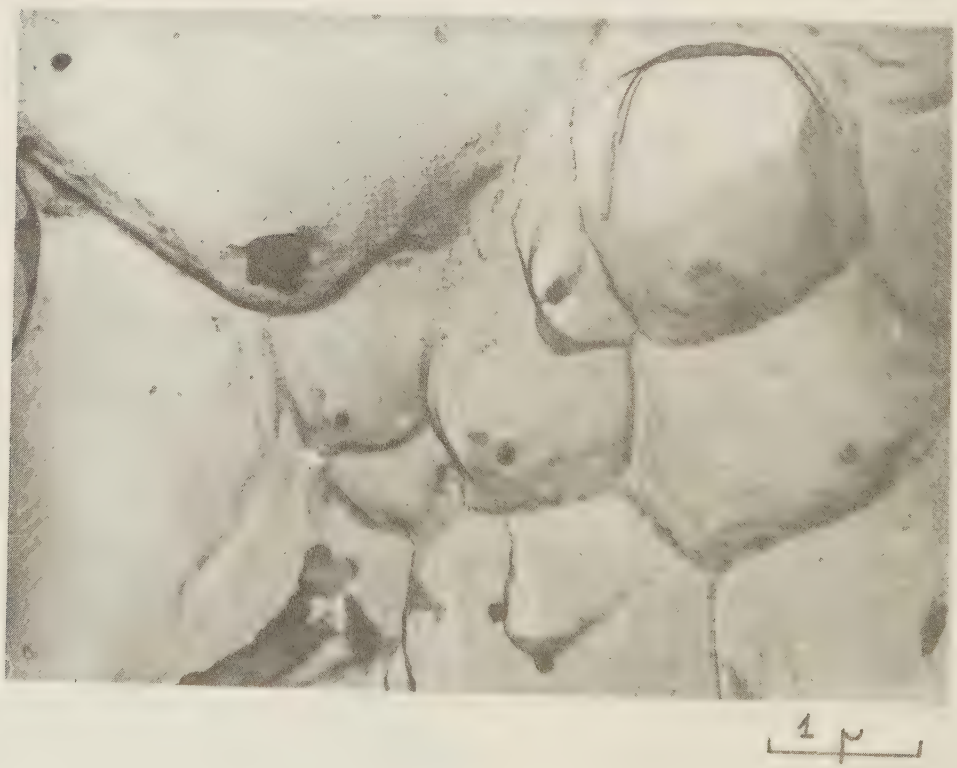


FIGURE 25 - Microscopie électronique sur réplique : carbonitrure de titane extrait par réplique d'une surface de rupture d'un acier maraging homogénéisé à 1000°C pendant 24 heures.

Dans le cas de l'alliage quaternaire, pour étudier ce premier stade, C. SERVANT (7) -par diffusion des rayons X aux petits angles- a montré l'existence d'un anneau de diffusion pour un traitement de vieillissement de quelques heures à 400°C. La technique de la diffusion centrale semblant prometteuse, nous avons donc entrepris une étude du premier stade de précipitation de l'acier maraging par cette méthode, pour obtenir des informations précises sur la formation éventuelle de zones et sur leur évolution au cours du vieillissement.

II.2.2.2.- Diffusion des rayons X aux petits angles

Les courbes de diffusion, obtenues à partir d'échantillons préalablement homogénéisés à 1000°C puis refroidis jusqu'à 20°C et finalement vieillis à 396°C pendant des temps croissants, sont représentées par la fonction $j_n(s) = f(s)$ sur la figure 24. Cette température de 396°C a été choisie parce que :

- elle est inférieure à la valeur de 420°C, limite supérieure que nous avons déterminée pour le premier stade de précipitation.

- elle est suffisamment élevée pour que le phénomène de vieillissement se développe rapidement et de façon importante, de telle sorte que la valeur de l'intensité diffusée (quoique faible) devienne néanmoins mesurable pour des temps de comptage raisonnables.

a) Acier homogénéisé à 1000°C (état de départ), et acier ayant subi un simple chauffage jusqu'à 396°C

Pour ces deux états, nous constatons que la fonction $j_n(s)$ décroît dans l'espace réciproque, mais qu'une simple chauffe à 396°C, sans maintien à cette température, provoque une augmentation de $j_n(s)$. Parallèlement, nous notons qu'il se produit une importante augmentation de dureté de l'ordre de 125 points VICKERS. Une ségrégation d'atomes doit se produire, et compte tenu des facteurs de diffusion des éléments en présence et de la méthode utilisée, il ne peut s'agir que d'atomes de molybdène, de titane ou d'aluminium. En effet, les facteurs de diffusion atomique des différents éléments sont les suivants :

$f_{Fe} = 26 + 0{,}360 + 0{,}855\ i$
$f_{Co} = 27 + 0{,}380 + 0{,}965\ i$
$f_{Ni} = 28 + 0{,}385 + 1{,}120\ i$
$f_{Mo} = 42 - 1{,}700 + 0{,}900\ i$
$f_{Ti} = 22 + 0{,}300 + 0{,}400\ i$
$f_{Cu} = 29 + 0{,}400 + 1{,}400\ i$
$f_{Al} = 13 + 0{,}100 + 0{,}100\ i$

Ceci n'exclut pas la formation d'amas à base d'autres éléments, mais de tels amas ne sauraient être mis en évidence par la méthode expérimentale considérée.

Si le pouvoir diffusant obéit à la loi de GUINIER :

$$j_n(s) = j_n(0) \exp\left(-\frac{4\pi^2}{3} R_G^2 s^2\right)$$

le rayon de giration R_G des zones peut être déduit de la pente de la droite obtenue en traçant le graphe Log $j_n(s) = f(s^2)$. Rappelons que ce calcul du rayon de giration, dans cette approximation exponentielle (61), suppose des zones :

- isodimensionnelles et dispersées de façon aléatoire
- sans orientation préférentielle
- en système assez peu dense pour que les interférences entre les zones soient négligeables.

Pour les deux états considérés, le graphique de GUINIER présente une courbure accentuée dans tout l'intervalle des valeurs de $\underline{s}$ pour lesquelles on le détermine : nous supposerons donc qu'il existe dans l'alliage des amas de soluté de tailles très différentes.

On sait que la plus forte pente mesurée sur un graphique de GUINIER donne un rayon de giration (R_G maximal), dont la valeur est inférieure à celle des plus gros amas (62). Or, pour les deux états, on trouve le même R_G maximal, de l'ordre de 33 Å. Ce rayon est trop important pour être associé à de petits amas de soluté, car ceux-ci

devraient être alors décelables en microscopie électronique. Par suite, nous sommes amenés à supposer qu'il correspond aux plus petites des particules de carbures ou de carbonitrures de titane qui sont décelées nettement en microscopie électronique dans tous les états structuraux que l'on peut conférer à cet acier (63, 64).

En effet ces particules, dont le nombre global est faible, ne sont que très difficilement mises en solution lors du traitement d'homogénéisation et elles demeurent généralement présentes avant et pendant tout le traitement de vieillissement. La micrographie électronique (fig. 25) obtenue par réplique directe sur une surface de rupture d'éprouvette de traction confirme la présence de telles particules au sein des cupules caractéristiques du processus de rupture mis en jeu.

b) Acier vieilli pendant des temps croissants à 396°C (fig. 24)

- pour un temps de vieillissement de 3 heures 25 minutes, nous observons d'abord une décroissance importante de $j_n(s)$ qui, comme dans le cas de l'acier non vieilli (cf. §a), peut être due aux particules de carbures de titane ; le graphe présente ensuite une nette modulation qui semble traduire la présence de zones dans l'alliage.

- pour des temps de vieillissement croissant jusqu'à 24 heures, on observe toujours une modulation (ou bosse) accusée.

- la courbe correspondant à l'acier vieilli pendant 95 heures présente une légère courbure vers le centre du réseau réciproque. Il existe peut-être un maximum de la courbe dans le domaine des valeurs $0 \leqslant s \leqslant 0{,}6\ \mathring{A}^{-1}$.

Le graphique de GUINIER, tracé figure 26, montre que deux rayons de giration peuvent en général être déterminés. Leurs valeurs sont indiquées dans le tableau V.

. R_{G_1} correspond à des grosses particules (selon toute vraisemblance il s'agit là des carbures de titane).

. R_{G_2} est associé à la présence de zones dans l'alliage. Remarquons que ce rayon est mal défini pour un vieillissement d'une durée de 3 heures 25 minutes. L'évolution de ce rayon montre une croissance sensible de la taille de ces zones en fonction du temps de traitement.

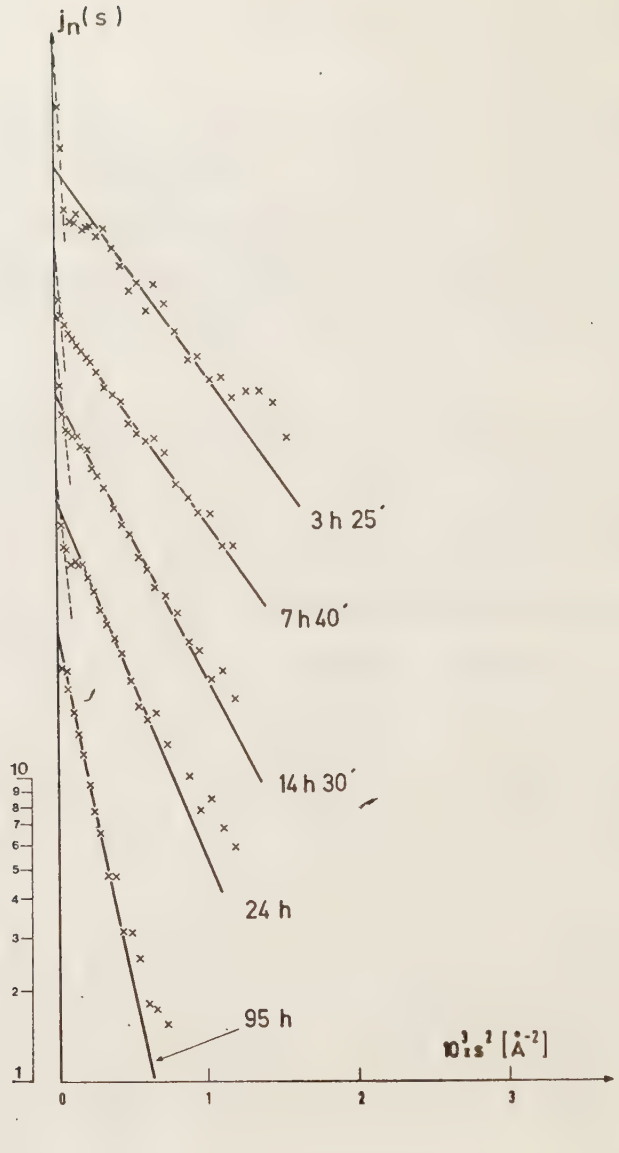


FIGURE 26 - Diffusion centrale. Diagramme $j_n(s) = f(s^2)$ permettant de déterminer les deux rayons de giration R_{G_1} et R_{G_2} dans le cas d'un acier maraging vieilli pendant des temps croissants à 396°C

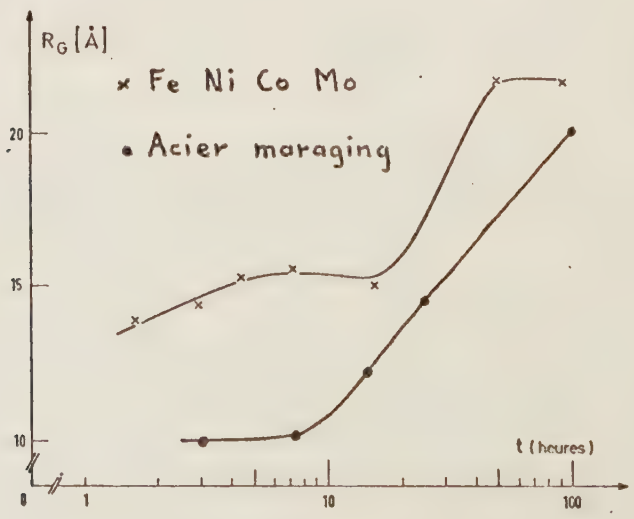


FIGURE 27 - Diffusion centrale. Evolution des rayons de giration des zones mises en évidence au cours de vieillissements isothermes dans le cas d'un alliage Fe Ni Co Mo (414°C) et d'un acier maraging (396°C).

Tableau V

Temps de vieillissement	R_{G_1} Å	R_{G_2} Å	P
3 h. 25 min.	39	10,8	- 2,2
7 h. 40 min.	26	10,8	- 2,4
14 h. 30 min.	31	12,7	- 2,6
24 h.	28	14,2	- 3,0
95 h.	-	20,0	- 3,0

Pour compléter l'étude des résultats de diffusion, nous avons tracé les graphiques Log $j_n(s)$ = f (Log s) pour les différents temps de vieillissement considérés, afin de voir si la loi de POROD était vérifiée, auquel cas on devrait obtenir des pentes égales à -3 (en effet la loi de POROD s'exprime par une équation du type $j_n(s).s^3$ = Cte). Les pentes p déterminées sont indiquées dans le tableau V. La valeur p = -3,0 (correspondant au type de collimation employé : faisceau linéaire et infini) n'est observée que pour des temps de vieillissement assez longs ($\geqslant$ 24 heures). Le fait que cette loi de POROD est vérifiée indique, dans le modèle à deux densités électroniques :

- d'une part l'existence d'un saut de densité électronique marqué entre les zones et la matrice martensitique,
- d'autre part que les densités électroniques respectives dans les zones et dans la matrice sont uniformes.

Compte tenu des facteurs de diffusion mentionnés ci-dessus au § a, les zones doivent être fortement enrichies en molybdène ; elles peuvent cependant l'être aussi en titane ou en aluminium. Pour des temps de vieillissement plus faibles que 20 heures, la valeur p est nettement inférieure à - 3,0. Ce résultat n'a pas reçu d'interprétation satisfaisante.

Donc, dans le cas de l'acier maraging massif, la présence de zones a été clairement mise en évidence au cours du vieillissement à des températures inférieures à 420°C. Cependant, les résultats

obtenus sont difficilement interprétables de façon complète en raison de la présence concomitante d'éléments qui, bien que présents en plus faible quantité que le molybdène, sont susceptibles de contribuer au durcissement. Ces éléments sont l'aluminium, le cuivre, et principalement le titane ; ce dernier élément peut en outre former, avec le carbone et l'azote, des carbures ou des carbo-nitrures, ce qui complique l'interprétation des courbes de diffusion.

c) Comparaison des résultats obtenus avec ceux fournis par l'alliage quaternaire Fe-Ni-Co-Mo

L'étude des premiers stades de la précipitation a été approfondie par ailleurs avec C. SERVANT (65) dans le cas de l'alliage quaternaire. Il est intéressant d'en rappeler ici les principaux résultats et de les comparer avec ceux déduits de l'étude de l'acier industriel.

- Il a pu être montré, à l'aide d'un montage plus sensible à symétrie cylindrique, qu'une ségrégation de molybdène existe dans la martensite de départ avant tout traitement de vieillissement ; ceci confirme les résultats obtenus par spectrométrie MOSSBAUER par J. BOURGEOT et al. (56) qui ont mis en évidence la présence de petits amas de molybdène ainsi que d'interactions Fe-Ni et Fe-Co pouvant favoriser la formation de ces amas. En supposant ces amas sphériques, un rayon de 5,6 Å a pu être déterminé. Nous n'avons pu conclure à l'existence d'amas similaires dans le cas de l'acier maraging industriel, du fait que, contrairement à ce qui est observé dans le cas de l'alliage quaternaire, le pouvoir diffusant $j_n(s)$ n'obéit pas à une loi de GUINIER ; en conséquence, il n'est pas possible de déterminer un rayon précis pour ces amas. Mais on peut tout de même supposer que ces amas sont présents, en raison de l'analogie des comportements manifestés respectivement par l'alliage quaternaire et l'acier industriel, au cours des traitements de vieillissement.

- Dans le cas de l'alliage quaternaire, un simple chauffage à $300°C.h^{-1}$ jusqu'à 414°C montre une augmentation du rayon des amas qui devient égal à 6,4 Å. Comme dans le cas de l'acier maraging traité à $300°C.h^{-1}$ jusqu'à 396°C, la courbe $j_n(s)$ est située au-dessus de

celle correspondant à l'alliage de départ. Il est vraisemblable que la croissance des amas qui est constatée dans le cas de l'alliage quaternaire se produit également dans l'acier maraging.

. - Après différentes durées de vieillissement croissantes sur l'alliage Fe-Ni-Co-Mo, le tracé $j_n(s) = f(s^2)$ a permis de déterminer dans chaque cas un seul rayon de giration pour les zones à base de molybdène mises en évidence. Or dans l'acier maraging, deux rayons de giration R_{G_1} et R_{G_2} ont été déterminés. Il n'y a dans l'alliage quaternaire que très peu de carbone et, surtout, des particules analogues aux carbonitrures de titane qui existent dans l'acier maraging n'ont jamais été mises en évidence ; cette observation constitue un argument pour considérer que le rayon R_{G_1} correspond, dans le cas de l'acier maraging, aux carbonitrures de titane, tandis que R_{G_2} est relatif aux zones qui sont à la base du durcissement. La figure 27 représente les évolutions respectives des rayons de giration déterminés pour les zones formées dans l'alliage quaternaire et dans l'acier maraging. On constate que, dans les deux cas, il se produit un grossissement important (ou coalescence) de ces zones après une dizaine d'heures de maintien.

- D'autre part, la modulation observée sur les courbes de diffusion de l'acier maraging existe également dans le cas des alliages quaternaires, mais, dans ce cas, n'est pas précédée par une partie décroissante. Ce maximum a été relié dans le cas des alliages synthétiques, soit à l'existence de zones à structure complexe de type WALKER-GUINIER, soit à l'existence d'interférences entre zones, sans qu'il ait pu être tranché entre ces deux causes.

II.3.- Formation de l'austénite de réversion

II.3.1.- Introduction

Au cours d'un maintien isotherme de durée suffisante à température suffisamment élevée (proche de A_s) , on observe une baisse significative des caractéristiques mécaniques ; cette chute est essentiellement liée à la formation d'austénite de réversion.

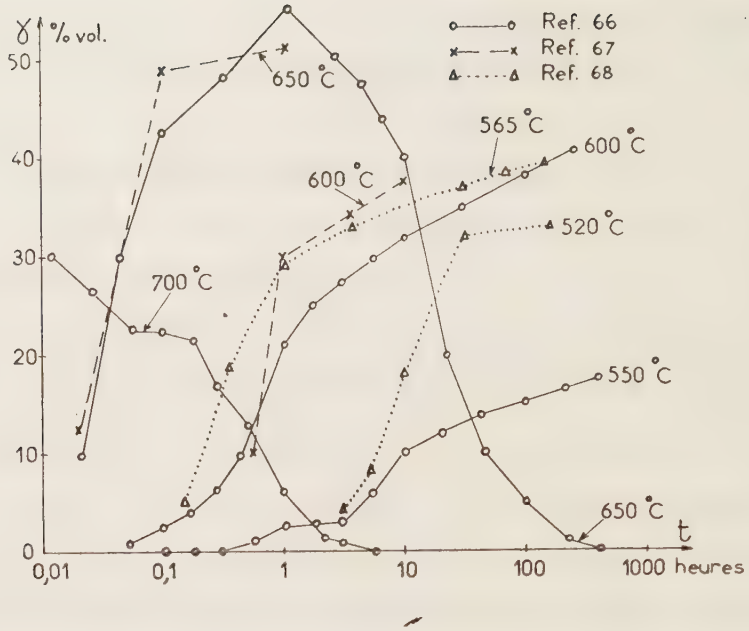


FIGURE 28 - Pourcentage d'austénite de réversion retenue à l'ambiante après maintien isotherme à différentes températures.

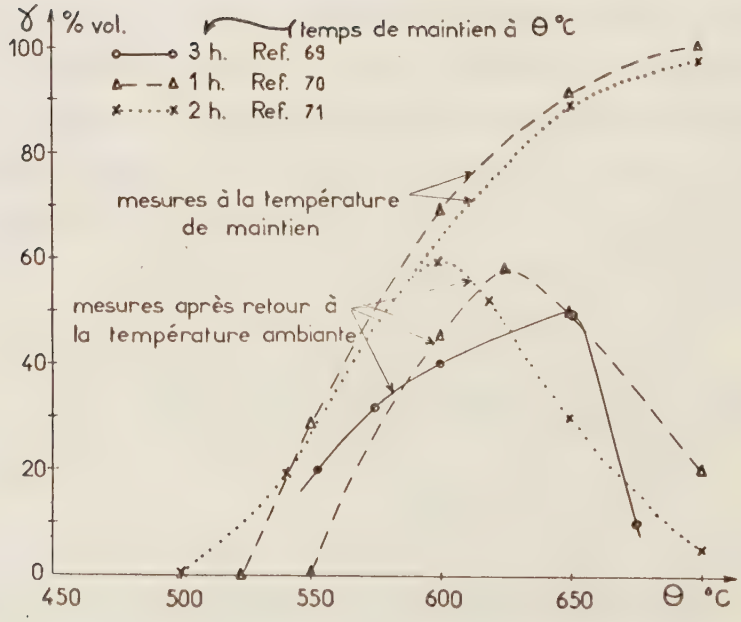


FIGURE 29 - Pourcentage d'austénite de réversion formée au cours de différents traitements isothermes, à la température de traitement et après retour à la température ambiante.

La bibliographie indique que les auteurs se sont attachés à déterminer la quantité d'austénite formée au cours du vieillissement et retenue après retour à l'ambiante, soit en fonction du temps (66 à 68), soit en fonction de la température (69 à 71). Les figures 28 et 29 montrent les résultats obtenus par différents auteurs pour des aciers maraging de compositions voisines entre elles. Les différences observées peuvent être attribuées aux écarts entre les compositions, mais sont surtout dues aux diverses méthodes employées pour la détermination du pourcentage volumique (72) (rayons X, densité). L'allure des courbes est cependant analogue et on constate que, pour une température donnée, il y a formation croissante d'austénite en fonction du temps. Cette quantité tend vers une limite quand la température de revenu est inférieure à 600°C ; elle passe par un maximum pour les températures supérieures (par exemple 650°C) ; dans tous les cas, les pourcentages d'austénite de réversion ont été mesurés après retour à la température ambiante.

L'austénite de réversion est stable à la température ambiante parce qu'elle est enrichie par un processus de diffusion en éléments d'addition qui abaissent son point de transformation M_s en dessous de l'ambiante (73) . La modification du titre de l'austénite est également révélée par l'élévation de la température du point de Curie par thermomagnétométrie (74).

Deux éléments peuvent être principalement responsables de l'abaissement du point M_s : tout d'abord le nickel, qui est l'élément présent en la plus grande quantité, et le molybdène (le cobalt élève le point de transformation M_s).

- l'enrichissement <u>en nickel</u> est prévisible d'après le diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni. Ainsi, l'austénite de réversion formée par maintien isotherme d'un alliage binaire Fe-17 Ni à 560°C a un pourcentage en nickel de 25,4 % après un maintien de 3 heures (75). Cet enrichissement peut être aussi favorisé par la formation de précipités : ainsi, D. T. PETERS (76), ayant constaté que le molybdène accélère la formation de l'austénite de réversion a suggéré que la formation de précipités à base de Fe-Mo entraîne un

enrichissement en nickel de la matrice avoisinante.

- l'enrichissement en molybdène a été prouvé par N. F. LASHKO et al. (75) qui ont montré, par extraction et analyse chimique de l'austénite formée par maintien de 3 heures à 550°C d'un alliage Fe-17,0 Ni-8,9 Co-4,8 Mo, que cette austénite avait pour composition Fe-26,2 Ni-3,4 Co-10,7 Mo : il y a donc enrichissement en nickel, mais aussi en molybdène, alors que la teneur en cobalt diminue.(Un tel appauvrissement en cobalt, accompagné d'un enrichissement en nickel a également été montré par M. CLAIRET et al. (77) dans le cas d'un maintien de 20 heures à 629°C d'un alliage Fe-20 Ni-9 Co par microsonde.) L'enrichissement de l'austénite en molybdène peut être relié à la dissolution des précipités à base de molybdène qui se forment en premier lieu (Ni_3Mo).

En ce qui concerne l'enrichissement de l'austénite de réversion en nickel et molybdène, il faut donc tenir compte de la formation de l'austénite suivant un diagramme d'équilibre -quaternaire Fe-Ni-Co-Mo qu'il est difficile de connaître, ou binaire Fe-Ni simplifié mais que l'on connaît-, et de la présence des précipités dont la formation précède celle de l'austénite.

En résumé, lors d'un maintien isotherme de la structure martensitique à température inférieure à 600°C, il y a formation d'une quantité d'austénite d'autant plus enrichie en nickel et molybdène que le temps de maintien est notable. Aux températures supérieures à 600°C, il se produit une réhomogénéisation partielle de l'austénite formée, d'autant plus importante que le temps de maintien sera long ou que la température sera plus élevée. Le titre de l'austénite enrichie va tendre à rejoindre le titre nominal de l'acier ; de ce fait, une part de plus en plus importante de cette austénite pourra se transformer en martensite au cours d'un refroidissement ultérieur. Lorsque la température de revenu devient égale à 700°C (fig. 28), l'austénite la plus enrichie n'est observée que pour le temps de maintien le plus court ; pour une durée même limitée de traitement, son titre tend très rapidement vers le titre nominal de l'alliage : de ce fait, la quantité d'austénite retenue à l'ambiante ne fait que décroître en fonction du

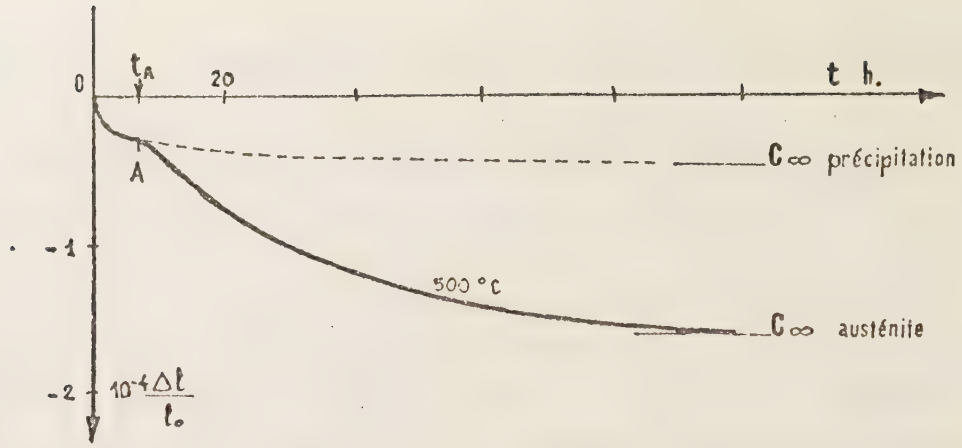


FIGURE 30 - Dilatométrie : séparation de la contraction due à la formation d'austénite, de celle due à la précipitation.

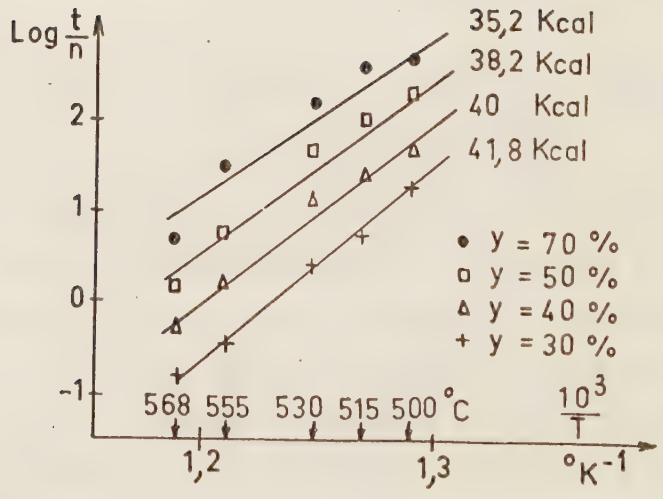


FIGURE 31 - Energie apparente d'activation de la formation d'austénite de réversion à partir des résultats de dilatométrie.

temps de maintien croissant.

Nous étudierons maintenant la cinétique de formation de cette austénite de réversion ainsi que sa morphologie principalement en microscopie électronique.

II.3.2.- Etude cinétique

La même méthode de dépouillement que celle utilisée pour interpréter les courbes de précipitation a été employée : nous avons à cette fin exploité les résultats fournis par les courbes dilatométriques isothermes qui ont été enregistrées à des températures suffisamment élevées pour former de l'austénite de réversion au bout de temps inférieurs à 100 heures.

La méthode a consisté, tout d'abord, à séparer les effets de la précipitation, de ceux liés à la formation d'austénite (fig. 30) Pour ce faire, nous avons déterminé l'équation de JOHNSON-MEHL correspondant à la première contraction observée au début de la courbe et traduisant la précipitation. Les résultats sont reportés en II.2.1.3. Puis, par différence des ordonnées entre la courbe expérimentale et la courbe de précipitation, nous avons obtenu la courbe de formation d'austénite, dont nous avons alors déterminé l'équation de JOHNSON-MEHL.

Les résultats obtenus pour n et k sont regroupés dans le tableau VI et sur la figure 31 en ce qui concerne l'énergie d'activation.

Tableau VI : Résultats de dilatométrie concernant la formation d'austénite de réversion.

θ °C	$k(h^{-1})$	n
500	0,03	2,03
515	0,05	1,41
530	0,06	1,12
555	0,16	0,96
568	0,31	1,47

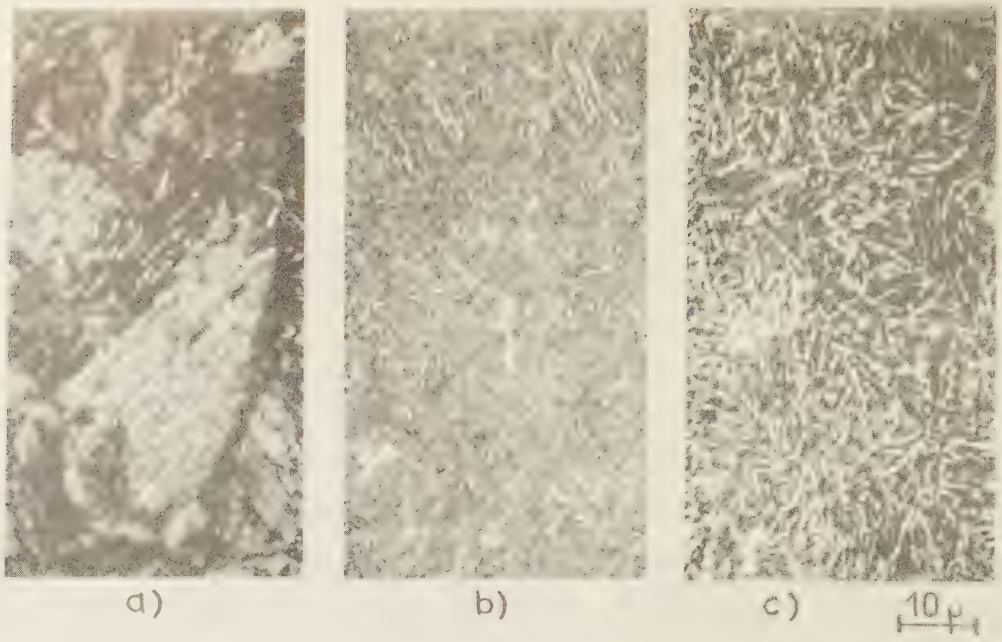


FIGURE 32 - Microscopie optique : formation de l'austénite de réversion par maintien de a) 0,5 heures, b) 4 heures, c) 100 heures à 590°C.

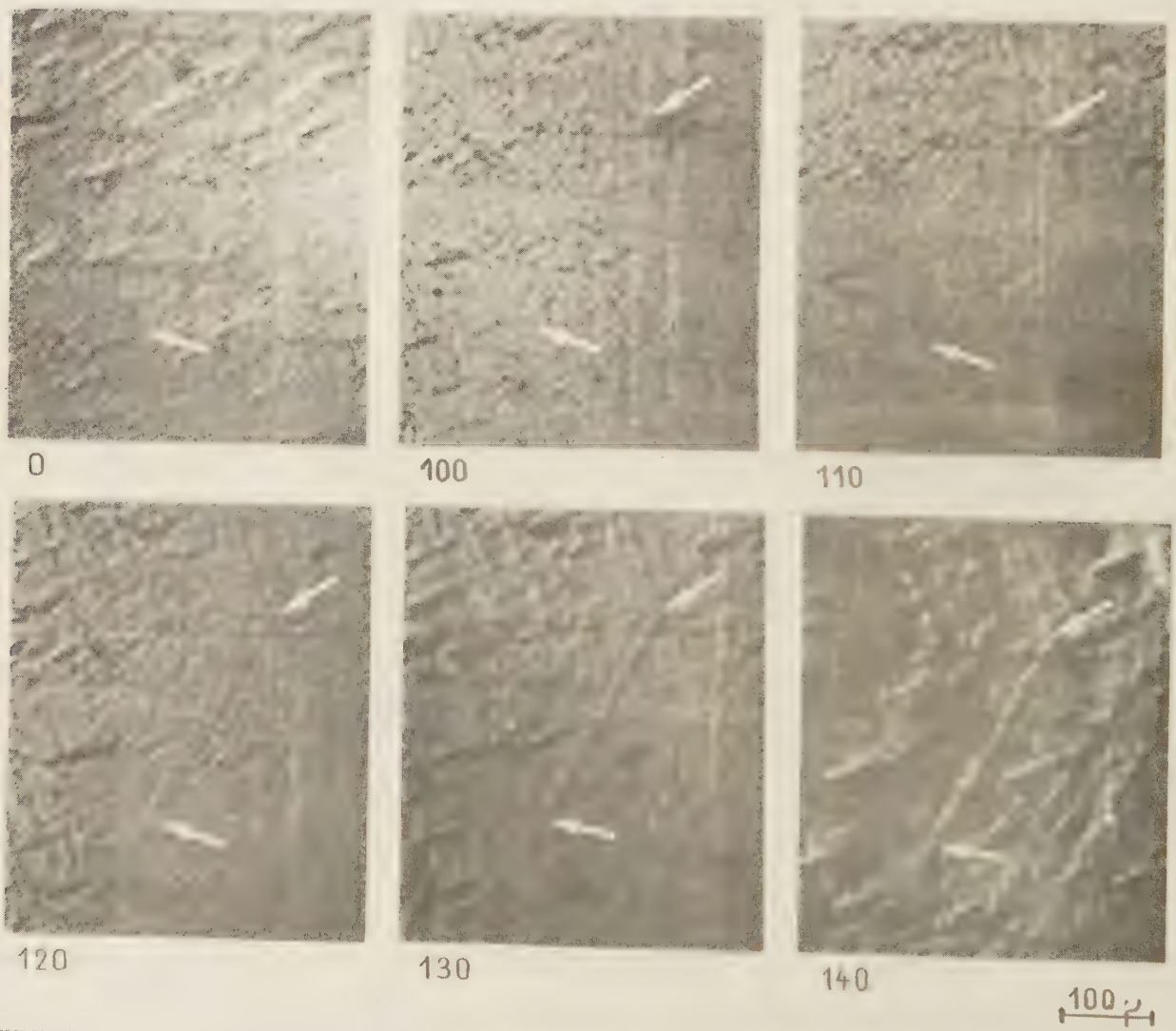


FIGURE 33 - Micrographie optique à chaud : formation de l'austénite de réversion, par enregistrement cinématographique image par image, au cours d'un maintien isotherme à 570°C. Les numéros indiquent le nombre de minutes de maintien.

On remarque que n varie entre 2 et 1 et que k augmente avec la température croissante. L'énergie d'activation décroît avec la fraction transformée de 44 à 35 kcal.mole^{-1}. Nous pouvons comparer ces résultats à ceux obtenus précédemment (39) pour l'alliage quaternaire Fe-Ni-Co-Mo : n était alors compris entre 1,2 et 0,8 et l'énergie d'activation décroissait de 54 à 42 kcal.mole^{-1}, lorsque la fraction transformée passait de 20 à 80 %. On peut donc dire que les résultats sont comparables, bien que, dans le cas de l'acier maraging industriel, n soit légèrement supérieur et Q légèrement inférieure. On peut tenter d'expliquer la valeur plus faible de Q, par le fait que si l'austénite se forme à partir des précipités (75, 76) , ces derniers sont plus nombreux dans le cas de l'acier industriel qui contient, en plus du molybdène, des éléments tels que le titane formant également des précipités.

II.3.3.- Structure de l'austénite de réversion

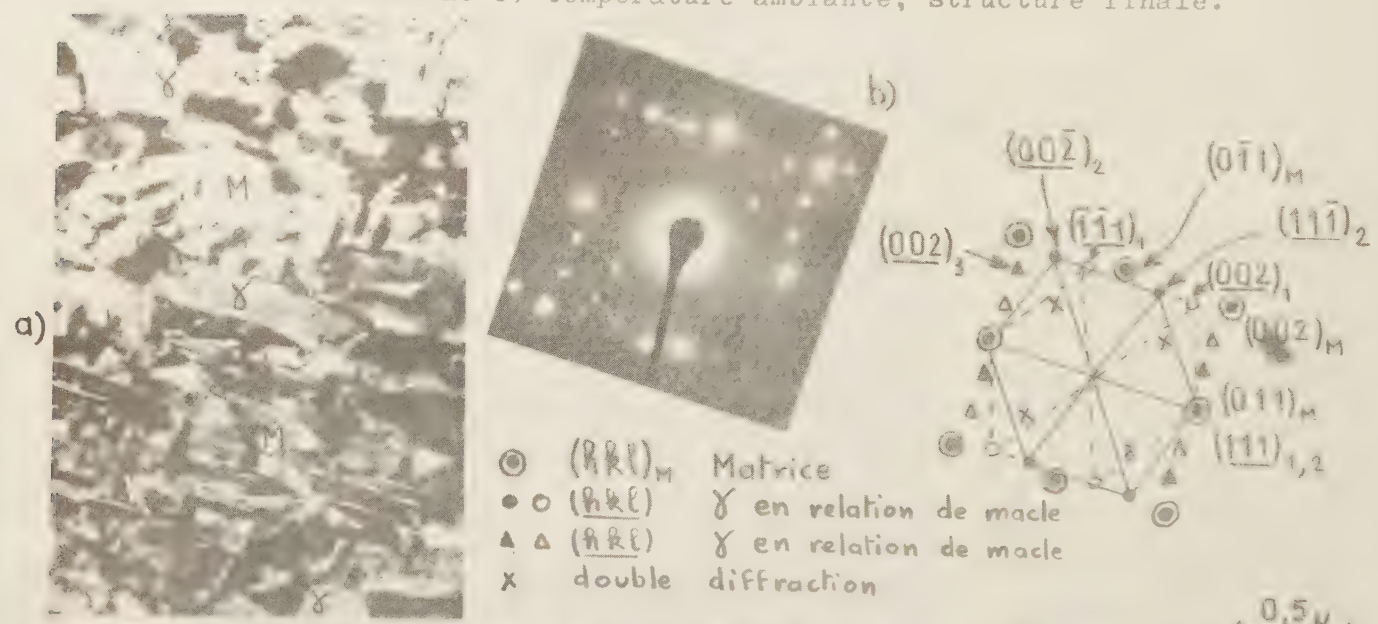
II.3.3.1.- Microscopie optique

Les figures 32 a, b, c montrent l'aspect, en microscopie optique classique, de l'acier maraging vieilli respectivement 0,5 4 et 100 heures à 590°C. Dans chacun de ces échantillons, une quantité croissante d'austénite est retenue (5, 25 et 40 % en volume). L'austénite apparaît d'abord sous la forme de petites bandes aux interfaces des blocs de la martensite (fig. 32 a). Le nombre de ces bandes croît, et dès l'instant où une quantité d'austénite (25 %) est retenue à l'ambiante, la microstructure devient complexe et est composée de bandes alternativement claires et foncées (fig. 32b, c).

Par microscopie optique à platine chauffante, la formation d'austénite de réversion est marquée par l'apparition d'un relief qui est d'autant plus important que la transformation progresse : la figure 33 est relative à un échantillon traité en condition isotherme à 570°C. Au bout de 100 minutes, on devine l'apparition de bandes fines et parallèles, formant un relief. Ce relief se creuse progressivement en fonction du temps de maintien pour être particulièrement net au bout de 140 minutes. Remarquons que le nombre de bandes n'évolue pas et que seul le relief s'accentue.

La fig. 34 illustre le fait que le relief associé à l'apparition

Micrographie optique à chaud : formation de l'austénite de reversion. a) température ambiante, structure initiale. b) 1h. à 570°C, relief dû à la formation de l'austénite de reversion. c) température ambiante, structure finale.



Microscopie électronique sur lames minces : austénite de reversion obtenue par maintien isotherme de 100 heures à 610°. a) champ clair. b) diffraction de la plage correspondante. c) fond noir à partir de la tache $(002)_2$. d) fond noir à partir de la tache (002) M. e) fond noir à partir de la

de l'austénite est bien localisé aux interfaces entre blocs et que l'orientation de ces derniers conditionne la morphologie de zones austénitiques : on comparera à cet effet la structure de départ (fig. 34 a) et celle formée au bout de 1 heure à 570°C (fig. 34 b). Remarquons que l'hérédité n'existe pas seulement en surface, puisque l'on retrouve les limites des joints de grains et des blocs de la martensite de départ, après polissage et attaque de la même plage (Fig. 34 c) : cette morphologie, est caractéristique de la présence d'austénite résiduelle.

II.3.3.2.- Microscopie électronique

La figure 35 a montre un exemple de structure d'acier maraging traité 100 heures à 610°C. Le diagramme de diffraction correspondant (figure 35 b) prouve que la structure est principalement composée de deux phases, l'une cubique centrée (martensite de départ appauvrie en éléments d'addition tels que le nickel, le molybdène), l'autre cubique faces centrées (austénite de réversion enrichie en ces mêmes éléments, et de ce fait stable à l'ambiante) ; la relation d'orientation existant entre ces deux phases est du type KURDJUMOV-SACHS ou NISHIYAMA-WASSERMANN. C'est ce qu'ont déjà montré R. BORELLY (19) dans le cas d'un acier maraging, C. SERVANT (7) dans le cas de l'alliage Fe-Ni-Co-Mo, R. COURRIER (10) dans le cas d'un alliage Fe-20 Ni.

Les images en fond noir (35 c, d, e) et les figure 36 a, b, c montrent que cette austénite se présente sous deux formes :

- soit sous la forme de bandes allongées, formées aux interfaces des lattes M/M (marquée $\gamma 1$)

- soit sous la forme de petits domaines, maclés (marqués $\gamma 2$) ou non (marqués $\gamma 3$), formés à l'intérieur même des lattes. La présence du maclage est nettement mise en évidence par la diffraction électronique.

Cette structure (M + γ) est montrée à plus fort grossissement sur la figure 36 : sur les figures 36 a, b, on retrouve la structure décrite précédemment, mais le cas généralement observé est celui de la figure 36 c où apparaissent en plus de gros précipités de phase σ (FeMo) ou Fe_2Mo.

FIGURE 36 - Microscopie électronique sur lames minces : austénite de réversion obtenue par maintien de 100 heures à 610°C.
a) sous forme d'ilôts mâclés. b) sous forme d'ilôts non maclés. c) avec des précipités coalescés du type σ Fe Mo ou Fe_2Mo.

Le dépouillement des diagrammes de diffraction électronique permet de dire que la croissance de l'austénite se fait suivant les plans $\{110\}_M$ et suivant les directions $\langle 111 \rangle_M$ contenues dans ces plans. Ceci est analogue aux observations de R. COURRIER (10).

La figure 37 montre l'influence de la température sur la microstructure. Dans le cas du traitement de 100 heures à 490°C (fig. 37 a), la quantité de γ retenue est moindre et les précipités sont plus petits et plus nombreux que dans le cas du maintien de 100 heures à 610°C (fig. 37 b).

La figure 38 montre que l'influence du temps de maintien est analogue à celle de la température. Ainsi, pour un temps court de 4 heures à 530°C (fig. 38 a), une faible quantité d'austénite s'est formée tandis que les précipités sont très nombreux et très fins. Au bout de 100 heures à cette même température de 530°C (fig. 38 b), la quantité de γ est importante et les précipités sont coalescés.

Parallèlement à la formation et à la croissance des précipités, puis de l'austénite de réversion, on observe sur les micrographies précédentes qu'un stade de restauration a lieu : une diminution de la densité de dislocations par rapport à la microstructure de départ (cf fig. 4) est observée pour les faibles températures (490°C fig. 37 a) ou les temps courts (4 heures à 530°C fig. 38 a) et il y a formation d'une structure de type cellulaire, pour les plus hautes températures (610°C) et pour les temps plus longs (100 heures) (fig. 36c, 37b).

II.4.- Conclusion du chapitre II

Au cours de traitements isothermes imposés à la phase martensitique cubique centrée (θ°C $<$ 620°C) de l'acier maraging industriel, nous observons successivement des phénomènes de précipitation de composés intermétalliques puis la formation d'austénite de réversion.

1) La précipitation procède en un ou deux stades suivant la température à laquelle le vieillissement est effectué :

- le premier stade (θ $<$ 420°C) correspond à la formation de zones

FIGURE 37 - Microscopie électronique sur lames minces : austénite de réversion. Influence de la température de maintien pendant 100 heures. a) 490°C. b) 610°C.

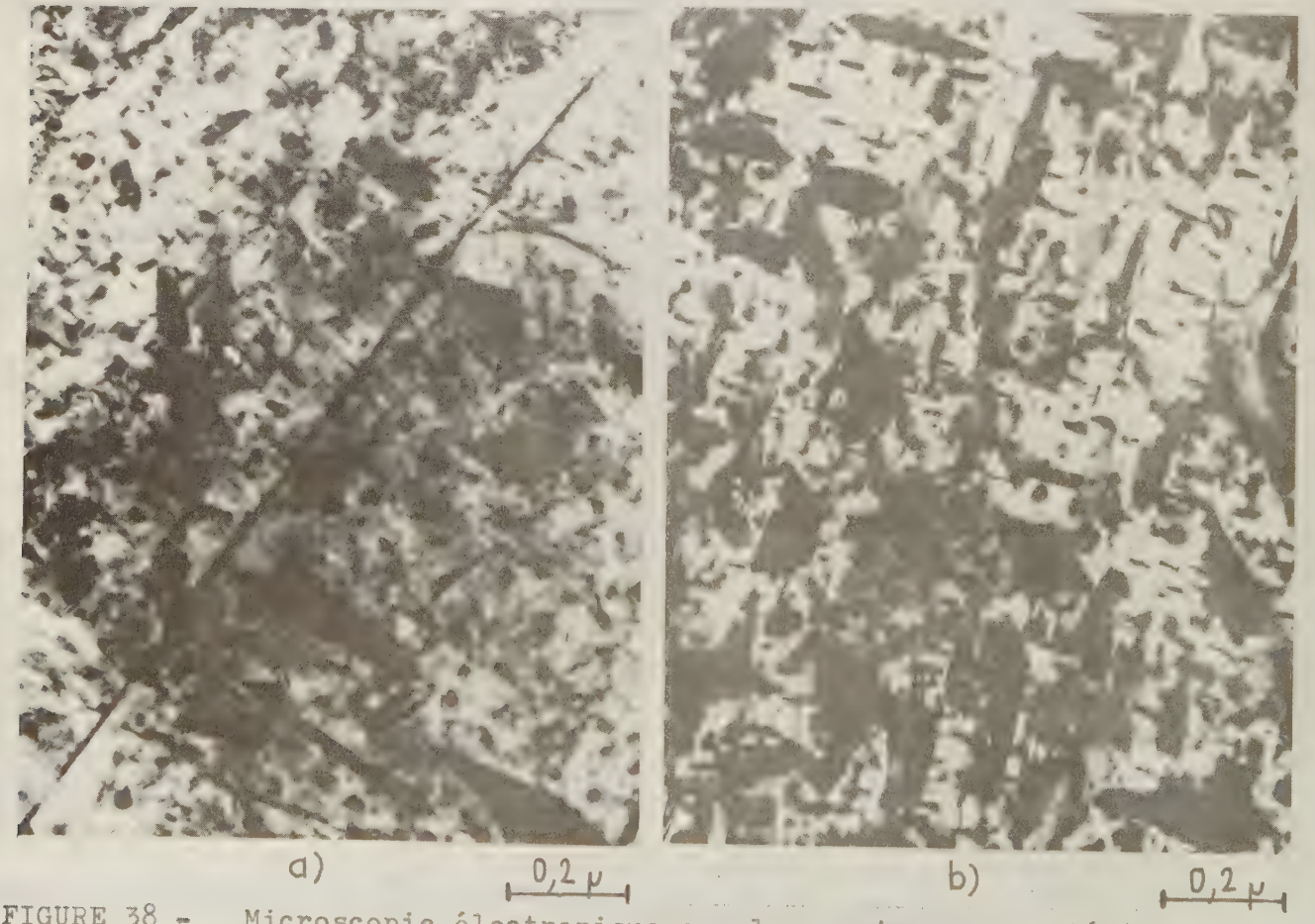


FIGURE 38 - Microscopie électronique sur lames minces : austénite de réversion. Influence du temps de maintien à 530°C.
a) 4 heures. b) 100 heures.

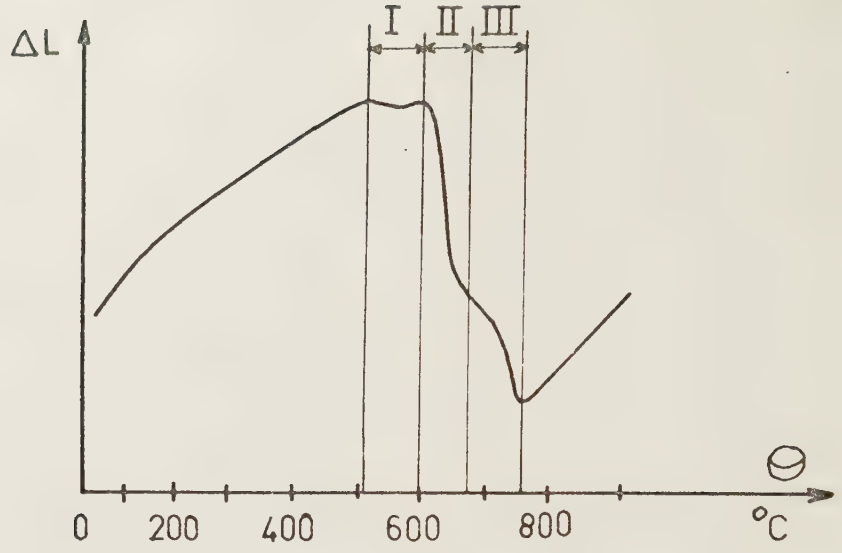
au sein de la matrice martensitique constituées à partir d'atomes des éléments responsables du durcissement de l'acier, tels que le molybdène et le titane ; la taille de ces zones croît en fonction du temps de vieillissement. L'énergie d'activation correspondant à ce phénomène est très faible ($\simeq$ 15 kcal.mole^{-1}).

- le second stade ($\theta > 495°C$) correspond à la formation de précipités incohérents du type Ni_3Mo, Ni_3Ti... L'énergie d'activation correspondant à ce phénomène est beaucoup plus importante ($\simeq$ 70 kcal.mole^{-1}). Les précipités à base de molybdène évoluent vers des phases du type "Laves" pour des temps plus longs.

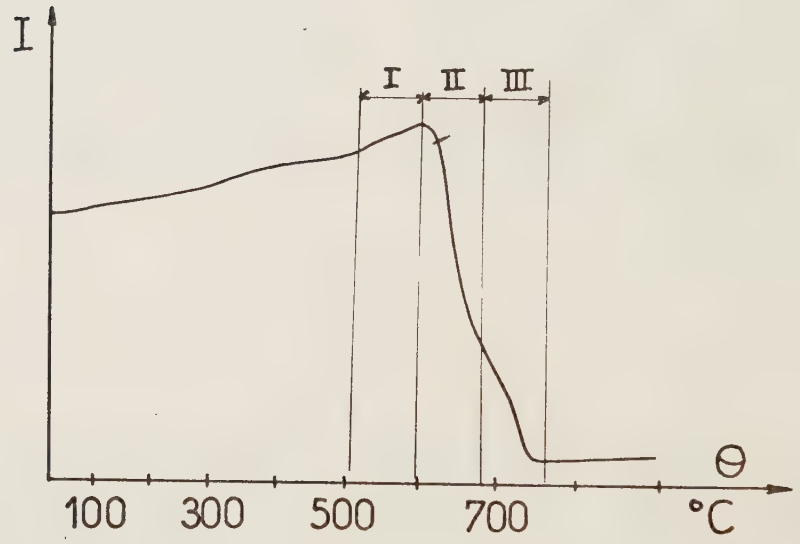
- aux températures intermédiaires ($420°C < \theta < 495°C$), les deux stades se développent successivement, le second se déclenchant d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Il y a conjointement réversion des zones formées au cours du premier stade et formation des précipités sur les dislocations.

2) La formation d'austénite de réversion débute après que la précipitation se soit opérée, parallèlement à la coalescence des précipités du type phases de Laves ; ce phénomène se produit en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée. Cette austénite est stable à l'ambiante, car elle est enrichie en éléments tels que le nickel et le molybdène ; elle apparaît aux joints de lattes ou en leur sein, sous la forme de petits domaines maclés ou non maclés. Il existe des relations d'orientation entre l'austénite de réversion, et la matrice martensitique : ces relations sont voisines de celles trouvées par KURDJUMOV-SACHS et NISHIYAMA-WASSERMANN. L'énergie d'activation correspondant au phénomène est comprise entre 44 et 35 kcal.mole^{-1}.

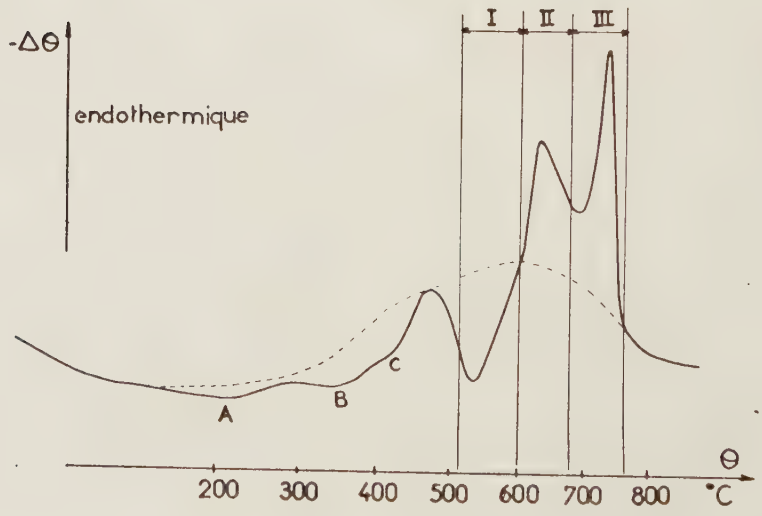
3) Les résultats obtenus dans le cas de l'acier maraging industriel sont très proches de ceux constatés par ailleurs pour l'alliage Fe-Ni-Co-Mo. Par analogie avec cet alliage, on peut également supposer que, dans l'état de départ, avant tout vieillissement, il existe des amas à base de molybdène, dont la taille augmente pendant le seul chauffage qui amène le métal à la température de vieillissement.



a)



b)



c)

FIGURE 39 - Courbes de chauffage de l'acier maraging à 300°C h^{-1}
a) Dilatométrie
b) Thermomagnétométrie
c) A.T.D.

CHAPITRE III

TRANSFORMATIONS STRUCTURALES AU COURS D'UN CHAUFFAGE ANISOTHERME ET DE CYCLES THERMIQUES CUMULES

III.1.- Introduction

Sur la figure 39 sont représentées les courbes obtenues, au cours d'un simple chauffage anisotherme à $300°C.h^{-1}$, par différentes méthodes : dilatométrie, thermomagnétométrie, analyse thermique différentielle (A T D). Nous notons principalement que la transformation austénitique $M \longrightarrow \gamma$ s'effectue en deux étapes (notées II et III) qui se traduisent :

- par deux contractions successives en dilatométrie,
- par deux chutes consécutives de l'intensité d'aimantation en thermomagnétométrie,
- par deux pics endothermiques d'importance inégale en A T D.

Les températures de A_s et A_f sont respectivement égales à 600°C et 760°C.

Sur la figure 40 sont représentées les courbes dilatométriques obtenues lors de chauffages effectués respectivement à $300°C.h^{-1}$, $680°C.min^{-1}$ et $1350°C.min^{-1}$. Pour ces deux dernières vitesses, la transformation $M \longrightarrow \gamma$ ne comporte plus qu'une seule étape ; les températures de A_s et A_f sont alors respectivement égales à 650°C et 750°C pour $V = 600°C.min^{-1}$, 660°C et 730°C pour $V = 1350°C.min^{-1}$.

L'influence de la vitesse de chauffage sur la transformation austénitique est donc nettement marquée.

D'autre part, d'autres évolutions précèdent la transformation $M \longrightarrow \gamma$; elles affectent la matrice martensitique et sont nettement

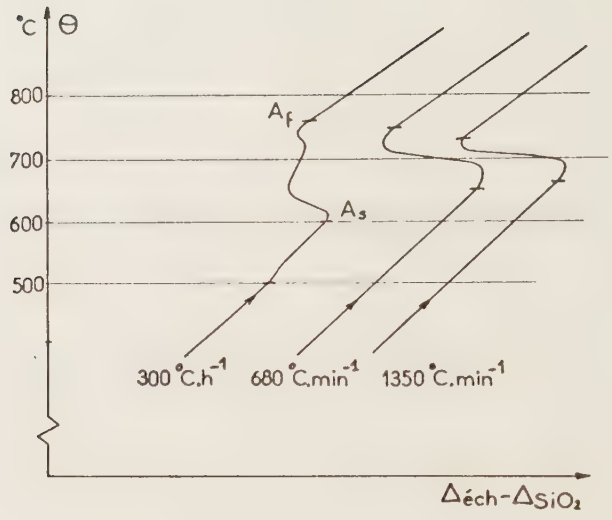


FIGURE 40 - Courbes dilatométriques de chauffage de l'acier maraging à 300°C h^{-1}, 680°C min^{-1}, 1350°C min^{-1}

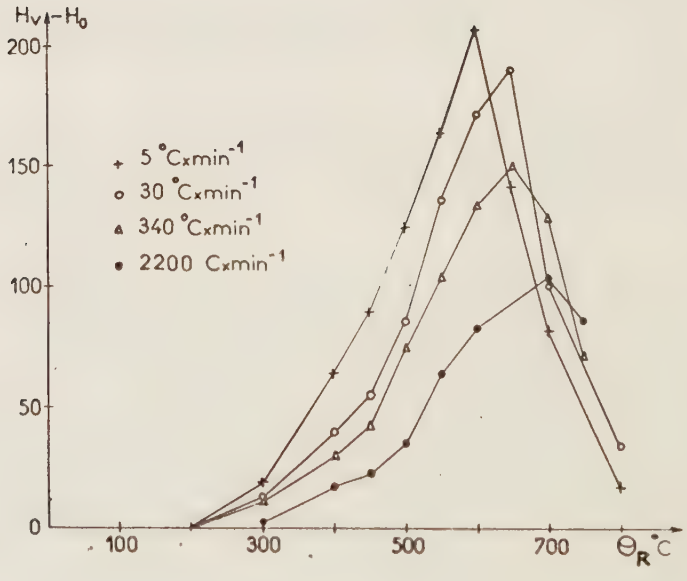


FIGURE 41 - Augmentation de dureté Vickers Hv - Ho, mesurée aprés chauffage à différentes vitesses jusqu'à la température Θ_R et retour à l'ambiante à ces mêmes vitesses

mises en évidence en particulier par A T D à 300°C.h^{-1}. Aussi, avant d'analyser le mécanisme de la transformation M $\longrightarrow$ γ , et en particulier l'effet exercé par la vitesse de chauffage, nous nous intéresserons tout d'abord aux évolutions structurales qui se développent dans l'acier maraging en dessous de A_s, du fait qu'elles sont susceptibles d'avoir une influence sur la transformation austénitique ultérieure.

III.2.- Transformations structurales se produisant avant le point A_s

III.2.1.- Chauffage à 300°C.h^{-1}

A partir des courbes d'A T D et de dilatométrie (figure 39), on peut distinguer deux domaines :

- de 20°C à 480°C : on note en A T D une succession de pics exothermiques (alors qu'aucune anomalie notable n'est mise en évidence par dilatométrie), à savoir : un pic A de faible amplitude dont le sommet est voisin de 230°C, puis deux pics B et C d'amplitude supérieure qui interfèrent et dont les maxima se situent vers 350 et 420°C.

- de 480°C à la température de A_s ($\simeq$ 600°C) : la courbe dilatométrique comporte une contraction de faible amplitude notée I, immédiatement avant les contractions associées aux stades II et III (transformation M $\longrightarrow$ γ). Il lui correspond en A T D le pic exothermique I dont le sommet est situé vers 530°C.

Parallèlement, il se produit un durcissement important qui augmente de façon continue avec la température (courbe 300°C.h^{-1} de la figure 41) : ainsi, la dureté augmente de 125 points lorsque l'acier est simplement porté à 500°C à cette vitesse de chauffage (sans maintien à cette température).

Pour étudier cette évolution structurale, deux méthodes ont été principalement employées : l'A T D et la microscopie électronique, en plus des mesures de dureté évoquées ci-dessus.

Remarque : il a été difficile de déterminer la nature

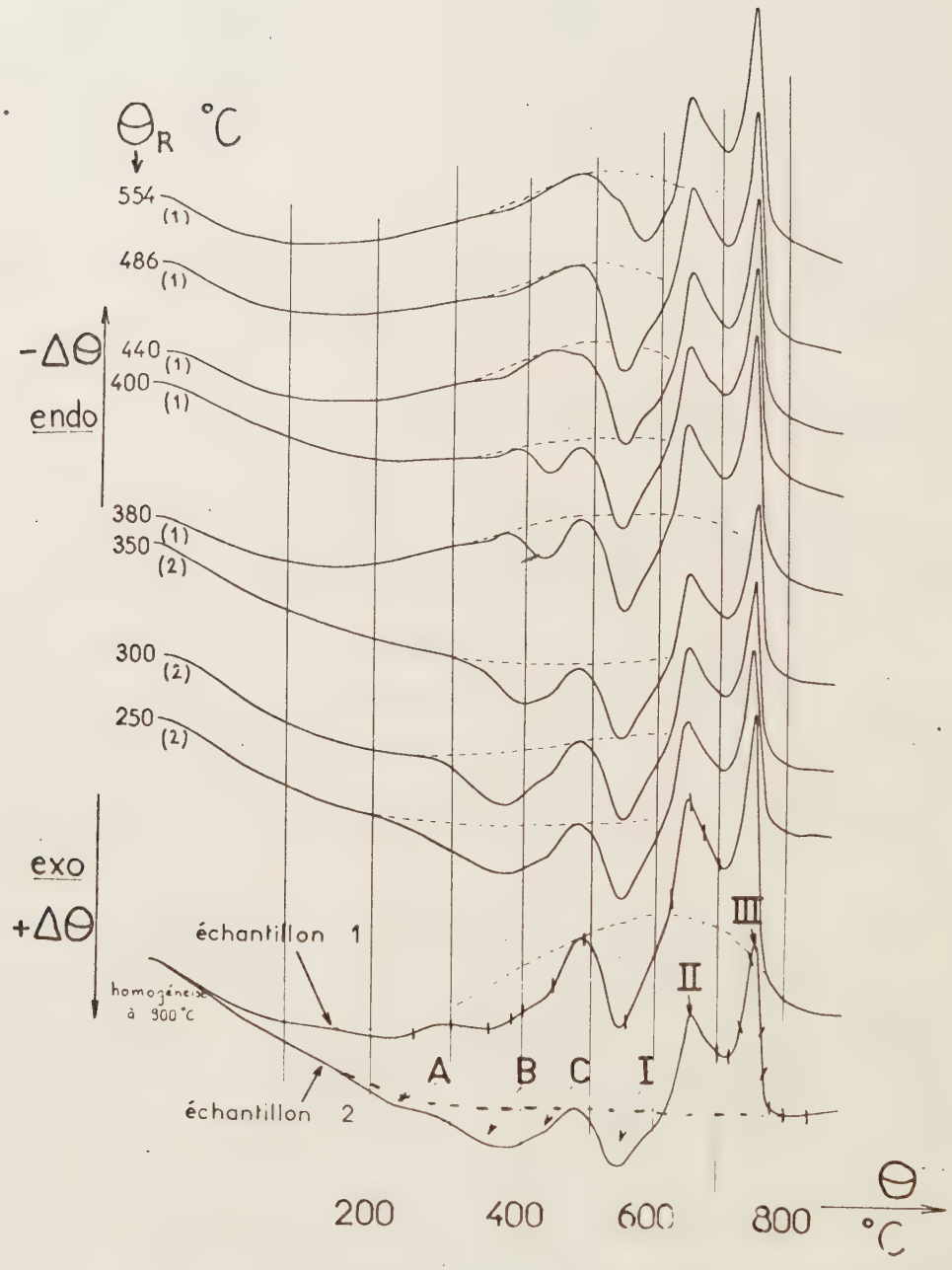


FIGURE 42 - Courbes d'A.T.D. obtenues après revenu préalable à 300°C h^{-1} jusqu'à une température $\Theta_R < \Theta_{As}$ (les numéros 1 ou 2 se rapportent aux deux échatillons employés, qui ont conduit à deux lignes de base différentes)

- endo ou exothermique - des pics apparaissant avant le point A_s à partir des seuls enregistrements d'A T D, ceci à cause des différentes possibilités de tracer sur ces enregistrements la ligne de base. Nous avions nous-mêmes interprété précédemment ces pics comme étant endothermiques, tout comme Nam BUI et al. (72). Par contre, d'autres auteurs comme G. SAUL et al. (143) avaient déterminé un seul pic exothermique par A T D, et récemment, M. A. KABLUKOVSKAYA et al. (144) ont mis en évidence deux pics exothermiques par mesure des variations de Cp. Grâce à des enregistrements en microcalorimétrie, effectués à 90°C.h^{-1} sous hydrogène (*), nous avons pu effectivement confirmer que les processus se développant avant le point A_s sont exothermiques, ce qui nous a permis ensuite de tracer les lignes de base des enregistrements d'A T D.

III.2.1.1.- Essais d'analyse thermique différentielle

Sur la figure 42 sont représentées une série de courbes d'A T D enregistrées après un revenu préalable effectué à 300°C.h^{-1} jusqu'à différentes températures θ_R. On remarque que :

- le pic A disparaît dès que θ_R est supérieure à 250°C,
- les pics B et C disparaissent presque entièrement dès que θ_R dépasse 440°C : il ne subsiste qu'un pic exothermique de très faible amplitude,
- le pic I, par contre, est toujours présent même lorsque θ_R atteint 554°C : seule son amplitude est légèrement réduite.

Ceci veut dire qu'il suffit d'un chauffage à 300°C.h^{-1} pour que le processus associé au pic A se développe entièrement, et pour que les transformations correspondant aux pics B et C soient également presque entièrement terminées ; seule la transformation correspondant au pic I est loin d'être achevée au cours d'un tel chauffage.

III.2.1.2.- Microscopie électronique

La figure 43 représente des observations faites sur lames minces

---

(*) - Nous remercions MM. AUGUIN, CYTERMAN et DEFRESNE du département Physique et Chimie du CEN Saclay, qui ont eu l'amabilité de mettre à notre disposition un microcalorimètre M. C. B. et qui nous ont aidé à l'interprétation des courbes obtenues.

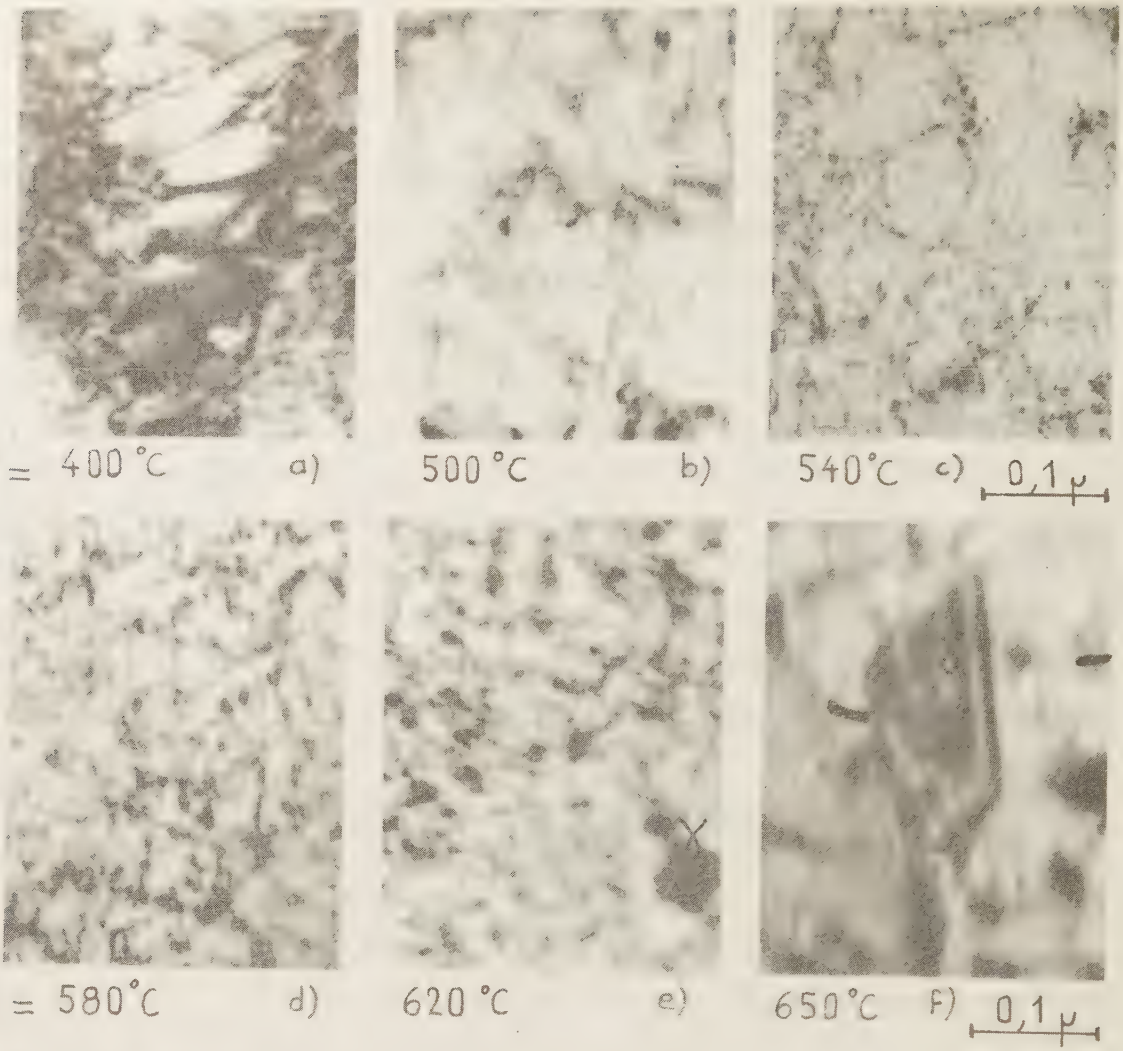


FIGURE 45 - Microscopie électronique sur lames minces : structure de l'acier [illegible] revenu à [illegible] °C n-1 jusqu'à différentes températures Θ_R

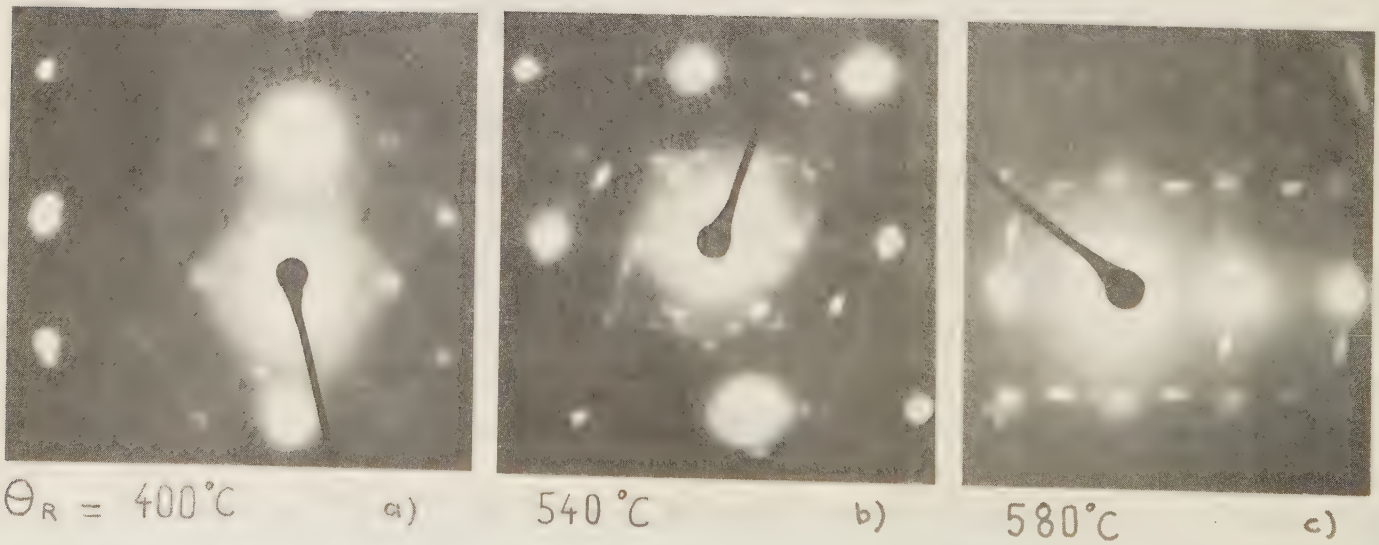


FIGURE 46 - Diffractions électroniques obtenues sur l'acier maraging aprés revenu à [illegible] °C n-1 jusqu'à différentes températures Θ_R

après chauffage à 300°C.h^{-1} jusqu'à différentes températures prédéterminées, suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à 600°C.h^{-1}. On remarque que :

- jusqu'à 400°C et 500°C (fig. 43 a, b), la densité de dislocations diminue. Il faut cependant noter qu'un tel traitement thermique entraîne un net durcissement de l'alliage, qui peut être associé à la formation de zones à base principalement de molybdène, telles que celles formées au cours des maintiens isothermes (chapitre II) : de fait, en diffraction électronique (fig. 44 a) pour certaines orientations, il apparaît en plus du réseau de la martensite un réseau de taches supplémentaires et de traînées de diffusion attribuables à cette préprécipitation.

- dès 540°C (fig. 43 c), température située dans le stade I, de fins précipités sont visibles ; leur taille augmente lorsque la température de revenu est de 580°C (fig. 43 d) ou 620°C (fig. 43 e), tandis que leur nombre semble diminuer. En diffraction électronique (fig. 44 b, c), un réseau de taches supplémentaires intenses prouve également l'existence de ces précipités. Ces derniers sont du même type que ceux mis en évidence au cours du stade II de la précipitation isotherme (II.2.2.1.) : ce sont des précipités incohérents ; en particulier le diagramme de la figure 44 c peut être dépouillé comme étant celui d'un précipité de type Ni_3Mo (58).

- à 620°C (Fig. 43 e), un peu d'austénite commence à se former ; la taille des îlots austénitiques augmente encore à 650°C (fig. 43 f). Remarquons que l'aspect de l'austénite retenue par ce traitement anisotherme à vitesse lente est le même que celui des îlots d'austénite formés par traitement isotherme (voir fig. 36 b) avec leurs franges caractéristiques d'égale épaisseur. Parallèlement, on peut noter que les précipités n'ont pas tous disparu, mais que leur nombre est beaucoup plus faible que pour les températures de 540 et 580°C et qu'ils ont coalescé. Ces précipités sont rarement localisés à l'intérieur de la phase austénitique et ceci suggère que les îlots de phase γ peuvent se former à l'endroit où des précipités se sont dissous dans la matrice, enrichissant ainsi localement son titre en Ni et en Mo. Cette austénite enrichie est donc stable après retour à l'ambiante. Les autres précipités coalescés vont se dissoudre progressivement au cours de la transformation austénitique, et contribuer à un enrichissement de la phase austénitique.

III.2.1.3.- Interprétation

L'augmentation continue et importante de dureté observée à la suite de revenus effectués à 300°C.h^{-1} à des températures croissantes est manifestement associée à des phénomènes de précipitation. Cependant, la microscopie électronique ne révèle clairement la présence de précipités incohérents qu'après revenu au-dessus de 540°C ; le durcissement obtenu en dessous de cette température est donc lié à des phénomènes de préprécipitation. Par suite, la préprécipitation se traduit en A T D par les pics exothermiques A, B et C tandis que la précipitation se manifeste par le pic exothermique I.

Nous pensons donc qu'au cours d'un tel chauffage anisotherme à vitesse lente, on retrouve les deux stades successifs précédemment mis en évidence lors de l'étude du vieillissement isotherme : jusqu'à une température inférieure à 500°C, il y a formation d'amas, puis de zones à base de Mo/Ti, puis - au-dessus de 500°C - réversion des zones et formation de précipités incohérents de type Ni_3Mo, Ni_3Ti.

Ainsi, l'anomalie I mise en évidence par dilatométrie qui avait généralement été associée à la coalescence de précipités (78,79) est en fait principalement liée à la formation de ces précipités.

L'interprétation des pics A, B, C associés à la préprécipitation est difficile : cette multiplicité de pics peut être en effet due, soit à un seul phénomène (formation de zones) se développant en plusieurs étapes, soit au fait que cette formation de zones s'effectue en une seule étape mais à des températures différentes (Ti, Mo...). En fait, si l'on se réfère à une étude précédente faite sur des alliages de même type mais moins complexes que le présent alliage industriel (80), il semble que le dédoublement du pic principal en B et C soit dû à la formation de zones à base d'éléments différents, tandis que le pic A peut être attribué à un phénomène précédant la formation de ces zones, comme la migration des atomes de Mo vers les dislocations ou une mise en ordre, créant déjà des microhétérogénéités de composition au sein de l'alliage.

Lorsque l'on effectue un revenu préalable à 300°C.h^{-1} jusqu'à une température θ_R inférieure à 500°C, on provoque au cours de ce revenu une certaine décomposition de la matrice martensitique en zones

riches en Mo/Ti ; cette réaction de préprécipitation se développant avant 500°C est presque complète au cours de ce simple revenu, puisqu'au cours du réchauffage, les pics A ou B ou C qui devraient se former avant θ_R ont pratiquement disparu : la réaction de préprécipitation reprend dès que la température θ_R est dépassée.

Par contre, la réaction de précipitation correspondant au pic exothermique I n'est pas terminée au cours d'un simple chauffage à $300°C.h^{-1}$ puisque, dans le cas où θ_R est égale à 554°C, la réaction de précipitation au cours du réchauffage débute avant cette température ($\simeq$ 500°C).

La mobilité des atomes de Mo, que nous avons supposée ci-avant, a pu être mise en évidence dans de tels alliages par S. V. CRACHEV et V. F. CHERVINSKY (81) ; ces auteurs ont montré par mesures de frottement intérieur l'apparition de trois pics successifs au cours d'un chauffage à $180°C.h^{-1}$, dans des alliages Fe-15,3 Ni-3,16 Mo-1,97 Ti, Fe-12,5 Ni-4,12 Co-2,08 Ti, Fe-13,6 Ni-4,03 Co-3,34 Mo-1,86 Ti. Les deux premiers pics (40°C et 100°C) sont respectivement associés à la migration des atomes interstitiels et à l'interaction de ces interstitiels avec les dislocations : les énergies d'activation correspondantes sont respectivement de 19 500 et 25 000 cal. $mole^{-1}$. Le troisième pic (280°C) est relié aux premiers stades du vieillissement, c'est-à-dire à l'interaction des atomes substitutionnels de l'alliage avec les dislocations (formation de ségrégations de Mo, Ti sur les dislocations). L'énergie d'activation calculée est de 45 000 $cal.mole^{-1}$, ce qui correspond aux énergies déterminées pour le phénomène de vieillissement. On remarque donc que ces auteurs constatent également une influence des atomes substitutionnels à une température aussi basse que 280°C.

Au cours du chauffage, les stades suivants ont donc lieu successivement ou parallèlement :

- restauration avec diminution de la densité de dislocations,
- durcissement correspondant à
  - . la redistribution rapide du molybdène (à partir de 230°C)
  - . la formation de préprécipités cohérents métastables (de 300 à 500°C)
  - . la formation de précipités incohérents stables (à partir de 500°C)

Juste avant le point A_s, on se trouve alors en présence :

- de précipités à base de Ni, Mo, Ti
- de plages constituées d'une phase cubique centrée M_r enrichie en ces mêmes éléments (car certaines parties de la matrice peuvent être enrichies sans qu'il y ait eu pour autant formation de précipités),
- de plages constituées d'une phase cubique centrée M_p appauvrie en ces éléments (donc enrichie en Fe et Co principalement).

Remarquons que cette formation de deux types de plages martensitiques peut être favorisée par des interactions Fe - Co similaires à celles qui ont été mises en évidence par différents auteurs par effet Mossbauer (57, 146) ou par diffraction neutronique (141).

III.2.2.- A vitesse rapide ($> 30°C.min^{-1}$)

La figure 41 montre que même pour un chauffage effectué à 2 200°C.min^{-1} (37°C.sec^{-1}) jusqu'à différentes températures, il se produit un durcissement de l'alliage. On remarque par exemple que si un échantillon est porté à 500°C, avec cette vitesse de chauffage, sa dureté augmente de 35 points ; pour une vitesse de 30°C.min^{-1}, cette augmentation est de 85 points, tandis qu'elle est de 125 points pour une vitesse de 5°C.min^{-1} (300°C.h^{-1}). Le gain de dureté est donc d'autant plus important que la vitesse de chauffage est plus faible (c'est-à-dire pour un temps de maintien isotherme équivalent plus long) ; il faut noter cependant qu'il y a augmentation de la dureté, même pour la plus grande des vitesses employées. La partie descendante des courbes de la figure 41 s'explique par le fait qu'à température suffisamment élevée, il y a redissolution des phases durcissantes (atomes ségrégés, ou pré-précipités, ou précipités) parallèlement à la formation d'austénite (température de A_s dépassée).

Nous supposerons que ce durcissement très rapide a pour origine un phénomène de précipitation analogue à celui développé à 300°C.h^{-1}. Mais, du fait des vitesses importantes mises en oeuvre, seul intervient, soit un phénomène de redistribution rapide du Mo aux vitesses les plus rapides, soit une formation d'amas aux vitesses intermédiaires.

Cette hypothèse est confirmée par deux études récentes portant sur un alliage Fe-Ni-Mo. Ainsi, une étude de la cinétique de vieillissement d'un alliage Fe-16,5 Ni-5,05 Mo (par dureté, résistivité et variation du paramètre), a montré que ce durcissement pouvait être relié à la redistribution rapide du molybdène avec formation d'atmosphères autour des dislocations (82) ; l'interprétation s'appuie sur le fait que l'énergie de liaison calculée -d'un atome de molybdène avec une dislocation coin ($\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 111 \rangle_M$)- est de 0,47 eV, valeur proche de celle calculée pour le carbone dans le fer α (0,46 - 0,55 eV). D'autre part, une étude de R. COURRIER (10) par effet Mossbauer effectuée sur un alliage Fe-19 at% Ni-3 at% Mo, a conduit cet auteur à supposer que l'augmentation initiale de dureté pourrait s'expliquer par la formation de zones riches en molybdène en raison de la possibilité d'un remaniement des atomes suivant un mécanisme de cisaillement. Ces zones riches constitueraient des sites de germination pour les préprécipités qui apparaissent au bout de trois minutes de maintien à 400°C et de façon quasi-instantanée à 480°C. L'énergie d'activation correspondante est de 25 000 cal.mole^{-1}.

Il est donc important de souligner que, même pour les vitesses rapides supérieures à 1000°C.min^{-1}, la martensite de l'acier maraging comporte des hétérogénéités de composition avant que le point A_s soit atteint, sous forme de zones enriches en Mo/Ti et en Ni (si par ailleurs des interactions Fe - Co peuvent effectivement se produire).

On peut prévoir qu'il existe sans doute un domaine de vitesse critique de chauffage, au delà de laquelle il n'y a plus décomposition de la martensite en plages enrichies M_r, entourées de phase appauvrie M_p. Nous verrons par la suite, en étudiant la transformation M $\longrightarrow \gamma$, que cette hypothèse est fondée et que cette vitesse est de l'ordre de 200°C.s^{-1}.

III.3.- Transformation austénitique M $\longrightarrow \gamma$

Nous avons déjà montré, dans l'introduction de ce chapitre, l'influence évidente de la vitesse de chauffage sur la transformation M $\longrightarrow \gamma$. Pour montrer les divergences qui existent entre les résultats des différents auteurs ayant travaillé sur ce problème, il est nécessaire

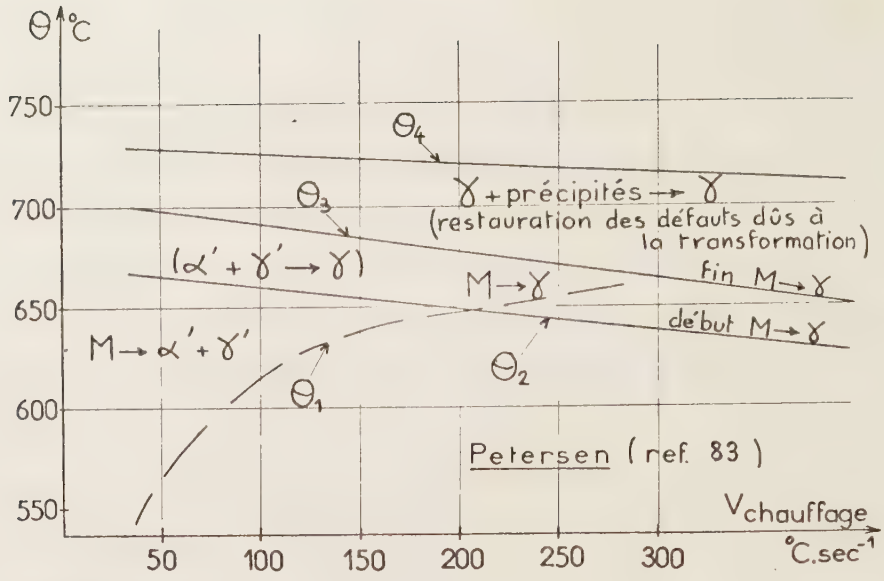


FIGURE 45 - Schéma de la transformation M → γ en fonction de la vitesse de chauffage proposé par W.A. PETERSEN

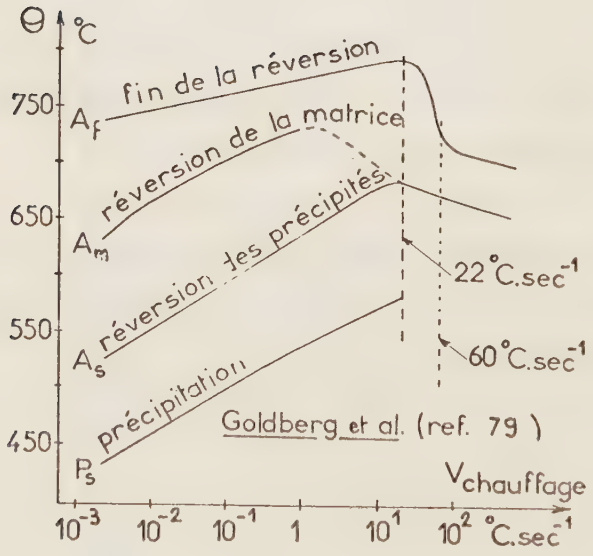


Fig. 46

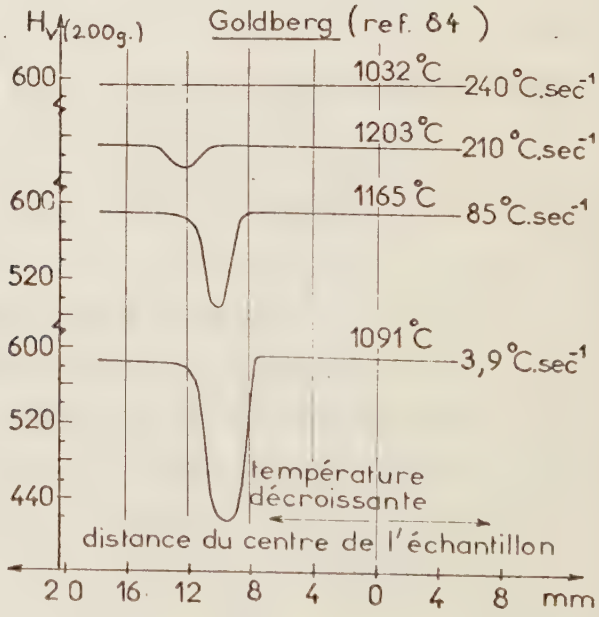


Fig. 47

FIGURE 46 - Schéma de la transformation M → γ en fonction de la vitesse de chauffage proposé par A. GOLDBERG et al.

FIGURE 47 - Duretés obtenues le long d'échantillons d'acier maraging chauffés par effet Joule à différentes vitesses. Les échantillons ont été cyclés 5 fois entre l'ambiante et la température indiquée qui est celle atteinte par le centre de l'échantillon. (Résultats de A. GOLDBERG)

de rappeler brièvement les divers travaux effectués. D'autre part, les interprétations sont, la plupart du temps, basées sur l'évolution des points de transformation (en particulier M_s), cette évolution étant reliée soit à des variations de composition, soit à l'état de contrainte développé au sein de la phase qui se transforme : c'est ce que montrera la deuxième partie de l'étude bibliographique. Nous aborderons ensuite l'étude et l'interprétation de nos résultats.

III.3.1.- Etude bibliographique

III.3.1.1.- Influence de la vitesse de chauffage

Dès les premières études portant sur la transformation M $\longrightarrow \gamma$ dans les aciers maraging, on a supposé l'existence de deux mécanismes de transformation différents suivant la vitesse de chauffage mise en oeuvre :

- pour les faibles vitesses, un mécanisme de diffusion,
- pour les grandes vitesses, un mécanisme de cisaillement.

Mais l'ordre de grandeur de la vitesse critique pour laquelle on passe d'une transformation à l'autre est très différent suivant les auteurs.

Une des premières études portant sur le caractère de la transformation M $\longrightarrow \gamma$ dans les aciers maraging est celle de W. A. PETERSEN (83). Cette étude avait pour objet, comme la plupart de celles portant sur la transformation M $\longrightarrow \gamma$ et sur l'influence d'un cyclage thermique, de déterminer les caractéristiques mécaniques d'un acier maraging soudé Fe-18,6 Ni-7,3 Co-4,58 Mo-0,27 Ti. L'auteur cité a montré qu'il existait de part et d'autre du cordon de soudure une zone aux propriétés mécaniques réduites, phénomène associé à la rétention d'austénite à température ambiante. La température atteinte dans cette zone est de l'ordre de 650°C, l'alliage ayant donc été localement porté dans l'intervalle A_s - A_f. A partir des résultats d'essais de soudage et d'essais dilatométriques, PETERSEN a pu tracer un schéma (fig. 45) montrant que la vitesse séparant la zone où la transformation s'effectue avec diffusion M $\longrightarrow \alpha' + \gamma'$ (α' et γ' étant les phases respectivement appauvrie et enrichie en nickel) de la zone où la transformation a lieu

par cisaillement M $\longrightarrow$ γ , est de l'ordre de 200 - 400°C.s^{-1}.

L'influence de la vitesse de chauffage sur la transformation M $\longrightarrow$ γ a été étudiée systématiquement par dilatométrie par A. GOLDBERG et D. G. O'CONNOR (79). Ces auteurs ont montré, comme nous l'avons fait, le passage d'une transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectuant en trois étapes à cette même transformation s'effectuant en une seule étape lorsque la vitesse augmente. L'acier maraging étudié avait pour composition Fe-18,40 Ni-8,86 Co-4,76 Mo-0,60 Ti-0,1 Al. La figure 46, qui rassemble leurs différents résultats, montre que la vitesse critique au delà de laquelle la transformation M $\longrightarrow$ γ se fait par cisaillement est de 60°C.s^{-1}. Pour une vitesse de chauffage comprise entre 22 et 56°C.s^{-1}, bien que la transformation M $\longrightarrow$ γ ne s'effectue plus apparemment qu'en une seule étape, il y a encore une légère redistribution ("partitioning") des éléments d'addition de sorte que la transformation s'effectue dans un domaine de températures plus étendu que ce n'est le cas pour des vitesses de chauffage supérieures à 60°C.s^{-1}.

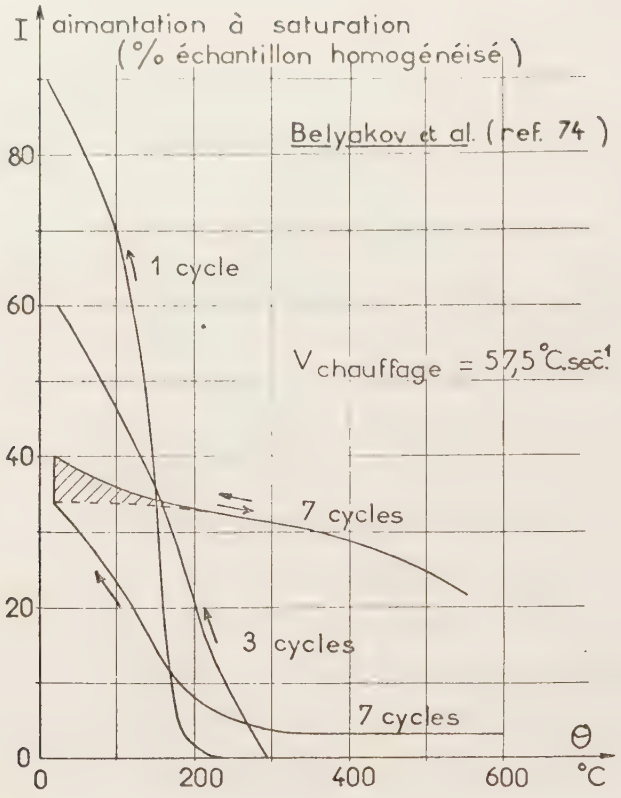
Afin d'étudier la soudabilité des aciers maraging, A. GOLDBERG (84) a entrepris une étude systématique des effets d'un cyclage thermique imposé. Comme PETERSEN, il a montré la présence de part et d'autre du cordon de soudure d'une zone affaiblie par suite de la rétention d'austénite. Cette rétention est d'autant plus importante que le nombre de cycles est grand et que la vitesse de chauffage est faible. L'austénite est retenue à l'ambiante parce qu'elle est enrichie en nickel, molybdène, titane. Le rôle exercé par la vitesse de chauffage est visualisé sur la figure 47, qui montre la dureté mesurée à partir du centre d'un échantillon (point chaud) chauffé par effet Joule, après 5 cycles effectués à différentes vitesses de chauffage entre l'ambiante et les températures indiquées.

A. GOLDBERG, dans plusieurs autres publications (73,85,86) a étudié plus particulièrement l'effet du cyclage thermique sur les courbes dilatométriques. Il a montré en particulier qu'un cyclage effectué à 300 - 500°C.s^{-1} ne modifie que peu l'aspect des courbes dilatométriques. Cependant, cette petite modification est encore associée à une rétention d'austénite, qui proviendrait de la précipitation comme dans le cas des vitesses plus lentes (avec un certain temps d'incubation à cause de la grande vitesse employée), ou de la précipitation induite par les contraintes

introduites par les transformations M $\rightleftharpoons$ γ successives.

En effet, ces contraintes existent, puisque cet auteur met en évidence des changements de dimensions (allongement ou raccourcissement en fonction de l'orientation de l'échantillon par rapport au sens de laminage d'une tôle) d'autant plus notable que le nombre de cycles est élevé. Cette importance du cyclage thermique vu sous l'angle du changement de dimension dans les aciers a été résumée par R. KENNEDY et al. (87) : ces auteurs ont observé sur un échantillon dilatométrique d'acier maraging à 12 % Ni une réduction de longueur de moitié après mille cycles thermiques successifs. Remarquons donc que pour GOLDBERG et al., l'austénite est retenue à l'ambiante parce qu'elle est enrichie en éléments d'addition abaissant M_s en dessous de l'ambiante, et que cet enrichissement a lieu lorsque la transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectue suivant un processus de diffusion.

L. N. BELYAKOV et al. (74) ont étudié par thermomagnétométrie l'évolution de la température du point de Curie de l'austénite d'un acier maraging (Fe-18,6 Ni-9,63 Co-4,6 Mo-0,59 Ti-0,10 Al) après différents traitements thermiques. Tout d'abord, après traitement isotherme, ils montrent que la présence d'une austénite résiduelle ferromagnétique est due au fait que celle-ci est enrichie de façon substantielle en nickel. D'autre part, au cours de traitements anisothermes, par l'étude du point de Curie de l'austénite formée au cours de la transformation M $\longrightarrow$ γ , ils sont amenés à conclure que cette transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectue par décomposition en une phase ferritique α appauvrie en nickel et une phase austénitique γ enrichie en nickel suivant un mécanisme de diffusion jusqu'à des vitesses de chauffage de l'ordre de 30 - 50°C.s^{-1}. Ils concluent d'autre part que "l'hypothèse suivant laquelle une déformation plastique (phase cold working) est nécessaire pour expliquer la stabilisation de γ n'a donc pas lieu d'être retenue". Il est également intéressant de noter que ces auteurs ont cyclé thermiquement leurs échantillons entre la température ambiante et 750°C à différentes vitesses ; les courbes obtenues sont reportées sur la figure 48. Malgré une vitesse de chauffage très grande (57,5°C.s^{-1}), après 7 cycles, la décomposition en deux phases est importante, de sorte qu'une partie de la ferrite α (7 %) est si appauvrie en nickel qu'elle ne se transforme pas en austénite au chauffage.



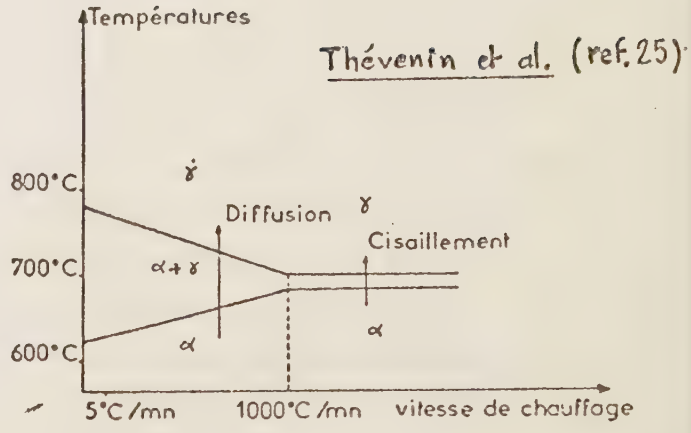


FIGURE 48 - Résultats obtenus sur l'acier maraging par L.N. BELYAKOV et al. aprés n cycles entre l'ambiante et 750°C à 57,5°C sec^{-1}

FIGURE 49 - Schéma de la transformation M → γ en fonction de la vitesse de chauffage proposée par J.P. THEVENIN et al.

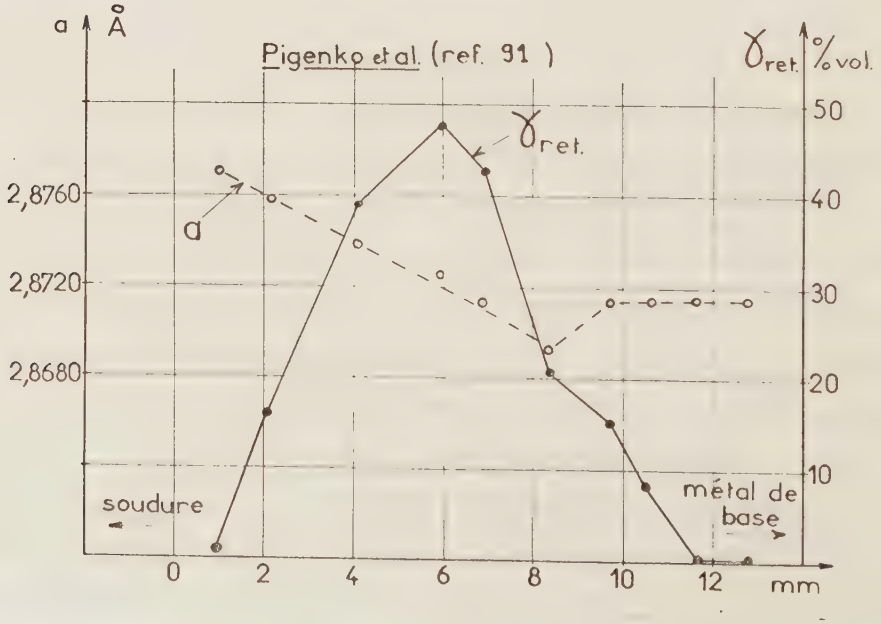


FIGURE 50 - Variation du paramètre de la maille de la martensite et du pourcentage d'austénite retenue lors d'un essai de soudage d'acier maraging (Résultats de A.A. PIGENKO et al.)

Lors d'une étude dilatométrique de la réversion d'un acier maraging, analogue à notre alliage, J. P. THEVENIN et al. (25) ont été amenés à proposer un schéma voisin de celui de PETERSEN (fig. 49). La vitesse critique déterminée est alors de $16°C.s^{-1}$, c'est-à-dire beaucoup plus faible que celle de PETERSEN ($200 - 400°C.s^{-1}$) mais de l'ordre de celle trouvée par BELYAKOV. Cette étude est basée en particulier sur l'évolution des températures des points M_s observés après refroidissement à partir de températures comprises dans le domaine $A_s - A_f$: la température des points M_s, qui est reliée à la composition de l'austénite, est invariante et indique alors un titre constant de l'austénite formée au chauffage, donc un mécanisme de cisaillement pour la transformation $M \longrightarrow \gamma$. D'autre part, la corrélation qui existe entre la structure micrographique avant et après les différents chauffages dans le domaine $M \longrightarrow \gamma$ serait également une preuve de la transformation par cisaillement.

Au cours d'une étude sur la transformation martensitique d'un acier maraging(Fe-16 Ni-4 Co-4 Mo-Ti-Al) effectuée par frottement interne, V. F. CHERVINSKY et al. (88) ont étudié l'influence de la vitesse de chauffage et de la température atteinte sur la position et l'importance des pics obtenus au refroidissement et reliés à la formation de la martensite. Après une étude à $600°C.h^{-1}$ où ces auteurs montrent l'existence d'une transformation par diffusion (abaissement de M_s de l'ordre de 100°C correspondant à une phase γ enrichie en nickel), un essai à $200°C.min^{-1}$ ($3°C.s^{-1}$) les conduit à conclure que la transformation $M \longrightarrow \gamma$ est sans diffusion à cette vitesse de chauffage, parce que l'abaissement de M_s constaté n'est plus que d'une dizaine de degrés.

Les études évoquées ci-dessus concluent donc à une modification du mécanisme de transformation (diffusion/cisaillement), à partir d'une vitesse critique ; cependant la valeur de cette vitesse varie dans de grandes proportions suivant les études ($3°C.s^{-1}$ à $200 - 400°C.s^{-1}$).

D'autre part, il ressort de cette analyse que les critères pris en compte pour caractériser l'intervention de la diffusion dans la transformation $M \longrightarrow \gamma$ ne sont pas les mêmes, ce qui conduit à trois groupes principaux de valeurs de la vitesse critique de chauffe :

1) La transformation M $\longrightarrow \gamma$ se fait par diffusion lorsque par dilatométrie, elle comporte plusieurs étapes. Dès qu'une seule étape est observée, le mécanisme prépondérant devient un cisaillement. Des valeurs proches de $20°C.s^{-1}$ sont alors données comme vitesse critique ($16°C.s^{-1}$ - réf. 25, $22°C.s^{-1}$ - réf. 79).

2) Un autre groupe de valeurs situées vers $60°C.s^{-1}$ est déduit d'études soit dilatométriques (intervalle A_s - A_f le plus réduit possible et n'évoluant plus lorsque la vitesse augmente : ($56°C.s^{-1}$ - réf. 79), soit thermomagnétométriques (variation de la température du point de Curie de l'austénite : $57°C.s^{-1}$ - réf. 74).

3) La transformation M $\longrightarrow \gamma$ se fait par diffusion lorsqu'il y a de l'austénite résiduelle après refroidissement succédant à un chauffage à des températures supérieures à A_s. Cette austénite est supposée stable uniquement parce qu'elle est enrichie en éléments d'addition (Ni, Mo, Ti). Les valeurs de vitesses critiques sont alors supérieures à $200°C.s^{-1}$ ($200 - 400°C.s^{-1}$ - réf. 83 , $300 - 500°C.s^{-1}$ - réf. 85, $240°C.s^{-1}$ - réf. 84).

D'autres auteurs, dans des publications généralement récentes, tendent à associer cisaillement et diffusion.

Ainsi, par abrasion de surfaces d'acier maraging Fe-18,1 Ni-7,3 Co-4,4 Mo-0,5 Ti, A. J. SEDRIKS et al. (70) constatent une rétention d'austénite dans la couche superficielle. Une étude parallèle sur échantillon chauffé en bain de sels leur permet de déterminer que la température atteinte par l'abrasion est voisine de 630°C et que la vitesse de chauffage est de l'ordre de $80 - 200°C.s^{-1}$. L'austénite est retenue parce qu'elle est enrichie en nickel par un processus de diffusion, mais la décomposition de la martensite jusqu'à $200°C.s^{-1}$ se ferait en fait suivant deux réactions concomitantes : l'une M $\longrightarrow \gamma$ par cisaillement, l'autre M $\longrightarrow \alpha_p + \gamma_r$ par diffusion.

Dans un acier maraging Fe-18,75 Ni-9,15 Co-5,16 Mo-0,72 Ti-0,15 Al chauffé à $50°C.s^{-1}$ jusqu'à 640°C et maintenu 5 minutes à cette température, S. S. RYZKAK et al. (67) ont pu mettre en évidence dans la martensite de fins précipités uniformément dispersés, ce qui prouve une diffusion très rapide des éléments durcissants. (Notons qu'aucun précipité

n'a pu être décelé dans γ) ; malgrē la redistribution de certains éléments d'addition durant la transformation M $\longrightarrow$ γ , il y a également des signes de transformation martensitique : fragmentation de l'austénite formée, augmentation de la densité des défauts. D'après ces auteurs, la transformation M $\longrightarrow$ γ précéderait la redistribution en éléments d'addition et l'austénite formée avec diffusion serait probablement durcie par déformation plastique (phase work hardened).

V. I. ZELDOVITCH et al. (89) supposent que la transformation M $\longrightarrow$ γ d'un acier maraging Fe-17,6 Ni-8,75 Co-4,91 Mo-0,61 Ti-0,06 Al réchauffé à une vitesse supérieure à 2°C.min^{-1} (0,03°C.s^{-1} = 120°C.h^{-1}) se fait suivant un mécanisme de cisaillement, mais que cette transformation est accompagnée par la redistribution des éléments d'addition entre les phases α et γ . En effet, la température du point de Curie de γ ne demeure pas constante, ce qui prouve que la composition chimique de la phase formée durant M $\longrightarrow$ γ évolue : cette redistribution leur permet d'expliquer (malgré le mécanisme de cisaillement) la présence d'austénite résiduelle par son enrichissement en nickel. Par ailleurs, le mécanisme de cisaillement est supposé en raison de l'existence des relations d'orientation NISHIYAMA-WASSERMANN observées entre l'austénite résiduelle et la martensite. En conclusion, ces auteurs réfutent l'hypothèse d'une transformation qui, à 30 - 50°C.s^{-1}, se produirait essentiellement par diffusion.

Des conclusions similaires sont avancées par L. V. ZASLAVSKAYA et al. (90) qui ont étudié un acier maraging au chrome(Fe-10,68 Cr-9,20 Ni-1,9 Mo). Il y a redistribution des éléments d'addition entre les phases α et γ jusqu'à des vitesses de l'ordre de 40 - 50°C.s^{-1}, mais ce mécanisme de diffusion se développerait en même temps qu'un changement de réseau de nature martensitique. Les auteurs s'appuient sur le fait que les îlots de phase γ observés sont en relation d'orientation avec la matrice (sans doute analogues aux domaines γ mis en évidence fig. 36a). L'austénite formée est enrichie en Cr, Ni, Mo et se forme tout d'abord aux emplacements enrichis en ces "impuretés".

Il ressort cependant de ces dernières études, qu'indépendamment du caractère mixte (cisaillement + diffusion) de la transformation M $\longrightarrow$ γ proposé par ces différents auteurs, l'austénite est retenue

à l'ambiante parce qu'elle est enrichie en éléments d'addition. (Essentiellement en molybdène combiné à du nickel).

Le changement de composition des phases en présence a été mis en évidence par la variation du paramètre de la martensite, mesuré lors d'un essai de soudage d'un acier maraging (fig. 50) par A. A. PIGENKO et al. (91). Cette mesure a été effectuée dans une partie de la zone chauffée ("dark etching band") correspondant à la rétention d'austénite. Cette variation prouve une redistribution durant le cycle thermique, du titane et / ou du molybdène entre la phase martensitique d'une part, et la phase γ ou les précipités d'autre part. En effet, les rayons atomiques du Ni et Co étant très proches de celui du fer, seule peut être détectée la variation de composition en Ti et Mo ($R_{Ti} / R_{Fe} = 1,16$ $R_{Mo} / R_{Fe} = 1,09$). Une diminution du paramètre de la matrice serait alors à relier à un appauvrissement de la matrice en Mo et / ou Ti.

III.3.1.2.- Evolution des points de transformation M_s et A_s.

La variation des températures des points de transformation ($M_s - M_f$) et ($A_s - A_f$), observée au cours de différents traitements thermiques dans un alliage, et dans un acier type maraging en particulier, peut être reliée à deux paramètres très différents :

III.3.1.2.1.- Evolution de la composition des phases en présence, ce qui suppose que le mécanisme de diffusion contrôle la transformation.

Nous ne nous étendrons pas sur cet aspect, puisque des exemples de l'évolution des températures des points de transformation en fonction de la composition ont déjà été donnés précédemment (fig. 1 et 2). Notons cependant un aspect qui ne doit pas être négligé dans notre cas : la modification de composition par précipitation. En effet, de nombreux auteurs ont pu constater l'évolution des points de transformation, par exemple par précipitation de Ni_3Ti dans des alliages Fe - Ni - Ti : ainsi, T. K. ABRAHAM et al. (92) montrent que, par vieillissement à 680°C d'un alliage Fe-29,5 Ni-4 Ti, il y a appauvrissement de la matrice γ , ce qui

élève M_s de 120°C ; une élévation de M_s de 60°C est constatée par ZELDOVITCH (93) par formation de Ni_3Ti dans un alliage Fe-27 Ni-2 Ti au cours d'un vieillissement à 450°C, la composition de la matrice étant alors équivalente à un alliage Fe-23 Ni.

III.3.1.2.2.- Modification de l'état structural des phases en présence, par évolution de la densité de dislocations, création de contraintes internes...

Des phénomènes de ce type sont susceptibles de favoriser ou de retarder les transformations structurales. Les résultats concernant cet aspect du problème sont suffisamment controversés pour que nous les développions quelque peu.

On peut classer les différentes études expérimentales relevées dans la littérature suivant le type de modification d'état structural envisagé :

a) modification de l'état structural découlant des conditions dans lesquelles est effectuée la transformation austénitique $M \longrightarrow \gamma$:

Dans un alliage Fe-20 Ni (0,001 C - 0,005 O_2 - 0,001S) O. A. ANKARA et al. (94) ont pu montrer, en faisant varier les conditions d'austénitisation (après chauffage à 100°C.s^{-1}) que :

- la température de M_s, initialement située à 230°C, s'élevait à 250°C lorsque, pour des temps de maintien de 3 minutes, la température d'austénitisation passait de 600°C à 700°C ($A_f \simeq 570$°C), puis restait à peu près constante (250°C) lorsque cette température d'austénitisation était élevée jusqu'à 1200°C,

- la température de M_s était abaissée de 23°C quand le temps de maintien à 700°C passait de 3 minutes à quelques secondes,

- la température de M_s s'élevait de 23°C quand le temps de maintien à 600°C passait de 3 minutes à 25 minutes.

En se fondant sur ces observations et en s'appuyant sur des essais de déformation de γ par traction, ces auteurs interprètent ces variations de M_s à partir de la modification de la densité de dislocations dans γ et concluent que le fait de créer une structure déformée entraîne une augmentation de la force s'opposant à la propagation d'un embryon, donc abaisse M_s.

Ce même auteur (95) , considérant ensuite un alliage Fe-30 Ni (0,07 C-0,1 Si-0,22 Mn), a étudié l'évolution de la température de M_s pour deux vitesses de chauffage (2 et 600°C.min^{-1}) et pour différentes températures d'austénitisation. Pour V = 2°C.min^{-1}, quand la température d'austénitisation varie de 420 à 800°C ($A_f \simeq 355$°C), M_s s'élève de - 70°C à - 26°C ; pour V = 600°C.min^{-1}, et les mêmes températures d'austénitisation, M_s s'élève de - 90°C à - 37°C. Cette évolution ainsi que la différence entre les températures M_s observées pour des températures d'austénitisation identiques, mais pour deux vitesses différentes (par exemple pour 420°C $\longrightarrow$ M_s = - 70°C pour V = 2°C.min^{-1} et M_s = - 90°C pour V = 600°C.min^{-1}), sont reliées à la densité de dislocations créées dans γ par la transformation austénitique. Cette densité de dislocations est supposée être maximale juste après A_f, mais un chauffage lent conduit à une densité plus faible à cause d'un degré plus important de restauration. D'autre part, une température d'austénitisation plus élevée diminue la densité de dislocations. Précisons que dans le cas du chauffage lent, l'échantillon est maintenu 20 minutes à la température d'austénitisation, tandis que pour le chauffage rapide, l'échantillon est aussitôt refroidi à l'air : ceci contribue évidemment à augmenter la différence des densités de dislocations. Comme dans le cas de l'alliage Fe-20 Ni, la déformation de l'austénite entraîne un abaissement de M_s.

Dans un acier maraging Fe-18,75 Ni-9,15 Co-5,16 Mo-0,72 Ti-0,15 Al) S. S. RYSHAK (67) observe que M_s augmente de 55°C (125°C à 180°C) lorsque la température de traitement passe de 750°C à 950°C (A_f = 720°C, vitesse de chauffage = 50°C.s^{-1}). Puis M_s reste constante lorsque la température de revenu s'élève jusqu'à 1200°C. Cette variation de M_s ne peut être expliquée par la taille de grain puisque la taille de grain évolue de 16 μ pour 950°C à 150 μ pour 1200°C sans variation de M_s, alors qu'elle était modifiée de 8 μ pour 750°C à 16 μ pour 950°C, avec une grande

variation de M_s. Cette évolution de M_s serait donc due à la déformation de la structure austénitique résultant de la transformation $M \longrightarrow \gamma$, cette déformation étant la plus notable juste après A_f. La conclusion déduite est à nouveau que, si la phase austénitique formée se trouve dans un certain état de déformation, M_s observé ultérieurement se trouve abaissé.

Des résultats différents ont été obtenus par J. P. THEVENIN et al (96) dans le cas d'un acier maraging de composition identique à celui que nous étudions. Les échantillons sont portés à $1000°C.min^{-1}$ jusqu'à des températures supérieures à A_f ($\simeq$ 730°C) et refroidis à $600°C.min^{-1}$ sans maintien à ces températures. "Si la température maximale atteinte est de peu supérieure à celle de A_f (entre 720°C et 760°C), les contraintes internes importantes engendrées par la transformation au chauffage favorisent ultérieurement la germination de la martensite : par suite, le point M_s observé est situé à une température supérieure (23°C) à celle de l'alliage homogénéisé à haute température". On remarque donc que par rapport à l'étude d'ANKARA, par traitement thermique juste au dessus de A_f, le point M_s voit sa température s'élever au lieu de s'abaisser. Par ailleurs, les résultats obtenus par J. P. THEVENIN pour des températures atteintes au chauffage supérieures à 760°C sont expliqués par un phénomène de grossissement de grain et seront traités un peu plus loin dans le paragraphe concernant la modification de l'état structural introduite par le changement de taille de grain.

b) Modification de l'état structural créée par une déformation plastique externe :

La variation de la température de M_s a été étudiée par E. M. BREINAN et al. (97) en fonction de la contrainte de déformation plastique (flow stress) appliquée à l'austénite à une température de 220°C $>$ M_s. Il apparaît que, pour un même métal, la température de M_s est d'autant plus basse que la résistance de la phase γ est grande. Ainsi pour un acier au carbone (Fe-0,96 C-0,69 Mn-5,30 Cr-0,24 V-1,07 Mo), la variation est de $- 6{,}9.10^{-4}°C.psi^{-1}$ ($1°C.hbar^{-1}$). Cette variation de M_s est attribuée au fait que la déformation plastique affecte soit la vitesse de germination, soit la vitesse de croissance des plaquettes de martensite.

Cet abaissement de M_s en fonction de l'importance des contraintes internes conférées par déformation de l'austénite, est confirmé par le fait que la transformation $\gamma \longrightarrow$ M apparaît dans une lame mince de Fe-30,2 Ni environ 55°C au-dessus de celle observée dans un échantillon massif (98). Ce comportement est attribué aux contraintes internes qui sont beaucoup plus faibles dans la lame mince que dans l'échantillon massif.

Un résultat différent a été obtenu par J. R. C. GUIMARAES et al. (99) sur un alliage de même type (Fe-31,15 Ni-0,09 C) déformé plastiquement dans le domaine γ par laminage. Ces auteurs montrent que la température de M_s augmente de - 55°C à - 40°C lorsque la déformation passe de 0 à 25 %, puis redescend à - 45°C lorsque l'on atteint une déformation de 75 %. Cette évolution est attribuée à la formation de sites de germination de la martensite par le laminage. Ces auteurs obtiennent donc pour une austénite déformée une élévation de M_s, ce qui est contraire aux observations précédentes.

S. D. ANTOLOVICH et al. (100) ont étudié un matériau composite constitué d'un empilement de couches de deux aciers maraging ayant chacun un point M_s de température différente (soit 106°C pour l'acier B et 182°C pour l'acier A). La transformation au refroidissement $\gamma \rightarrow$ M de l'acier A développe dans l'acier B des contraintes de tension qui tendent à augmenter la température de M_s de l'acier B (de 106°C à 130°C lorsque l'on passe de 0 % à 80 % de A dans le mélange A/B).

En fait, des essais systématiques menés actuellement par J. P. PELLETIER (*) sur des alliages Fe-18 Ni déformés à l'état austénitique par traction montrent bien que la température de M_s peut s'élever ou s'abaisser suivant les cas :

- elle s'élève lorsque la contrainte reste maintenue pendant tout le refroidissement (par exemple, elle passe de 335 à 367°C - soit + 32°C - pour une contrainte de 10 hbar) ;

- elle s'abaisse lorsque le refroidissement a lieu après déformation de l'austénite par application d'une contrainte, qui est relâchée avant la poursuite du refroidissement (par exemple, une contrainte de 10 hbar appliquée puis relâchée à 500°C entraîne un abaissement de 20°C de

(*) - Communication personnelle.

la température de M_s).

En ce qui concerne l'évolution des températures du point A_s, nous signalerons les résultats de L. E. POPE (101,102). Ce dernier a étudié, dans le cas d'un alliage Fe-30,3 Ni-0,005 C, l'influence d'une pression hydrostatique appliquée pendant la transformation M $\longrightarrow$ γ , et celle d'un laminage imposé à la martensite de départ à 20°C. Lorsqu'une pression hydrostatique (inférieure à 2,3 kbar) est appliquée la température de A_s décroît de 380°C à 320°C ; elle réaugmente légèrement jusqu'à 340°C lorsque la pression passe à 6 kbar et finalement décroît à nouveau jusqu'à 290°C pour p = 20 kbar. On observe donc une température décroissante de A_s en fonction de la pression hydrostatique croissante. Dans le cas du laminage, le phénomène inverse est observé, c'est-à-dire que la température de A_s augmente de 380°C à 440°C lorsque la déformation passe de 0 à 40 %. Dans ce dernier cas, c'est la déformation de la martensite qui retarde la formation de γ , tandis que dans le cas de la pression hydrostatique, l'explication est basée sur le fait que la pression hydrostatique appliquée crée une contrainte de compression dont l'effet se superpose à celui qui est lié à la variation de volume spécifique entre les mailles C.C. et C.F.C.. V.I. ZELDOVICH et al. (93) signalent également que dans un Fe-28 Ni, A_s s'élève de 30°C après déformation préalable.

c) Modification de l'état structural créé par la présence de précipités :

La présence de précipités incohérents dans une phase γ introduit des déformations qui peuvent être importantes et conduire ainsi à une évolution de la température de M_s.

En effet, H. J. NEUHAUSER et al. (103) ont étudié un alliage Fe-32,3 Ni-0,7 P austénitique à l'ambiante, dans lequel des précipités incohérents à base de phosphore se forment et croissent au cours d'un maintien à 600°C. Ces auteurs ont montré que la température de M_s est abaissée à cause de la distorsion élastique existant au niveau des particules lors de la transformation martensitique. L'abaissement maximal obtenu est de 60°C, pour un pourcentage en volume des particules égal à 5 %.

J. K. ABRAHAM et al. (92) font la même observation pour l'alliage

déjà cité précédemment (Fe-29,5 Ni-4 Ti) dans lequel M_s est rejeté à des températures inférieures à - 196°C par la formation d'une phase ordonnée C.F.C. dans γ au cours d'un traitement à 680°C ($t = 10^3$sec).

d) Modification de l'état structural consécutive à un changement de la taille du grain.

La transformation martensitique peut être retardée si la phase austénitique est constituée de grains très fins.

Ainsi W. C. LESLIE et al. (104) ont montré que pour un alliage Fe-31,5 Ni-0,02 C, l'austénite résiduelle à - 195°C passe de 5 à 12 et à 74 % vol., lorsque le grain diminue de 60 à 9,4 et à 0,6 μ. Les auteurs ne donnent pas la variation correspondante des températures des points de transformation, mais on peut en déduire que la température de M_s est abaissée.

Ceci semble d'ailleurs confirmé par l'étude de ZELDOVITCH et al. (89) portant sur la transformation M $\longrightarrow \gamma$ dans un acier maraging ; dans cette étude on constate sur les courbes dilatométriques que la température de M_s pour un échantillon préalablement déformé qui recristallise à petits grains dans le domaine γ ($\phi \simeq 1\mu$) est d'environ 50°C inférieure à celle d'un même alliage non déformé où il n'y a donc pas eu recristallisation.

A la suite de cette étude bibliographique, on peut noter que la plupart des recherches ont été effectuées sur des alliages binaires Fe-Ni ayant un point M_s situé en-dessous de la température ambiante ; ceci a permis de déformer et d'observer la phase austénitique à la température ambiante, donc de réaliser plus facilement les expériences. Mais, dans ces alliages, la martensite est de type aciculaire, donc différente de la martensite en lattes de l'acier maraging que nous étudions, ce qui rend la comparaison hasardeuse. D'autre part, les températures de M_s et A_s sont reliées à l'état de déformation respectivement de l'austénite ou de la martensite (densité de dislocations, contraintes internes...). Suivant la nature et l'amplitude des déformations considérées, l'évolution des points de transformation semble s'effectuer dans un sens ou dans l'autre, l'état de déformation des phases concernées (densité de dislocations, contraintes) favorisant ou inhibant la germination et la croissance

des embryons. Présentement il est encore difficile de tirer des conclusions définitives.

Retenons qu'en général, une augmentation de l'état de déformation de γ abaisse la température de M_s, tandis qu'une augmentation de l'état de déformation de la martensite augmente la température de A_s ; cependant l'application d'une contrainte maintenue aux cours de la transformation peut entraîner un effet inverse. Il faut remarquer que les variations des températures des points M_s constatées par les différents auteurs sont toujours inférieures à 60°C.

III.3.2.- Transformation à vitesse modérée ($300°C.h^{-1}$)

III.3.2.1.- Interprétation proposée

Une interprétation du mécanisme de la transformation $M \longrightarrow \gamma$ à $300°C.h^{-1}$ a déjà été proposée dans le cas d'alliages de composition plus simple : Fe-Ni-Mo et Fe-Ni-Co-Mo (121). Cette interprétation repose sur l'intervention de processus diffusionnels, ce qui est en accord avec l'opinion de la plupart des auteurs ayant étudié cette vitesse de chauffage, (voir étude bibliographique III.3.1.1.). Rappelons le schéma proposé dans le cas des alliages quaternaires très voisins de l'acier maraging industriel étudié présentement :

La formation de zones, puis de précipités au cours du chauffage précédant A_s (§ III.2) conduit à une hétérogénéité de composition de la matrice martensitique en Mo/Ti et Ni ; schématiquement il se forme donc deux phases M_r et M_p respectivement enrichie et appauvrie en ces éléments. Les transformations au chauffage de ces deux phases M_r et M_p vont débuter respectivement à des températures différentes si l'on se reporte aux diagrammes métastables Fe-Ni et Fe-Ni-Mo. La phase M_r va tout d'abord se transformer en γ_r (étape II) , puis la phase M_p en γ_p (étape III).

Des expériences complémentaires ont permis de confirmer l'interprétation proposée et de préciser les mécanismes des transformations $M_r \longrightarrow \gamma_r$ et $M_p \longrightarrow \gamma_p$.

III.3.2.2.- Expériences complémentaires de dilatométrie

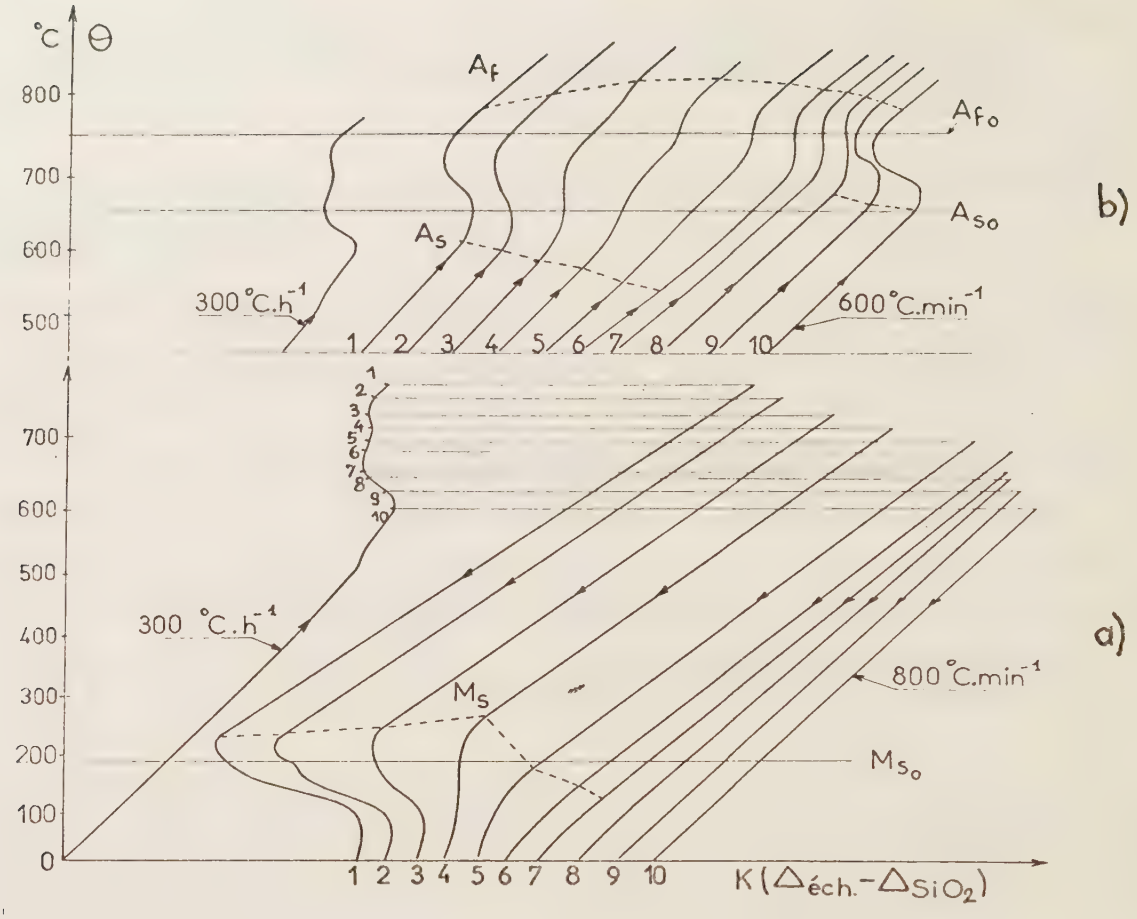


FIGURE 51 - Courbes dilatométriques :
a) de refroidissement aprés revenu préalable à 300°C h^{-1} jusqu'à différentes températures supérieures à Θ_{A_S}
b) de chauffage aprés le traitement décrit en a)

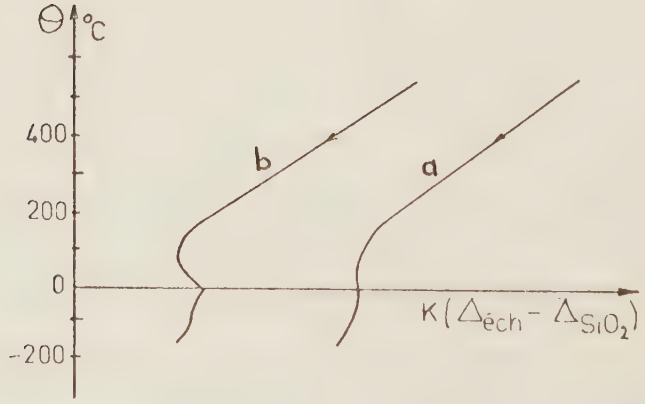


FIGURE 52 - Refroidissement en dessous de l'ambiante à vitesse rapide, aprés revenu à 300°C h-1 jusqu'à 695°C
a) Trempe directe
b) Trempe avec arrêt à 0°C

III.3.2.2.1.- Refroidissements à vitesse rapide ($1800°C.min^{-1}$) à partir de températures supérieures à A_s (fig. 51)

Le refroidissement à vitesse rapide permet d'éviter une réhomogénéisation des titres des phases en présence qui pourrait se produire à température élevée. Une variation de la température de M_s due à l'influence des contraintes internes introduites au cours de la transformation $M \longrightarrow \gamma$ ne peut être que minime du fait de la faible vitesse de chauffage antérieurement mise en oeuvre ($300°C.h^{-1}$). La température de M_s est alors reliée directement à la composition de la phase γ formée au chauffage. Les observations que l'on peut faire à partir de la figure 51 a sont les suivantes :

a) un refroidissement effectué à partir de températures situées dans l'étape II conduit à l'observation sur les courbes dilatométriques, soit d'aucune transformation notable (courbes 8 et 9), soit d'un point M_s de température inférieure à celle de M_{s_o} (courbes 6 et 7). Nous en concluons donc que l'austénite formée au cours de cette étape est enrichie en éléments abaissant M_s (Ni, Mo) ou appauvrie en cobalt (élément dont l'effet est d'élever M_s).

Cette austénite enrichie est formée par :

- la transformation de la phase M_r enrichie en Ni et Mo/Ti formée au cours du chauffage avant A_s (cette phase M_r se forme à partir des plages où s'est produite au chauffage la réversion des préprécipités et précipités formés au sein de la phase C.C.),

- la réversion des précipités riches en Ni et Mo/Ti qui ne se produit qu'au delà de A_s.

Le processus de diffusion au cours de la transformation $M_r \longrightarrow \gamma_r$ est corroboré par le fait que les points M_s obtenus au refroidissement varient en fonction de l'avancement de la transformation au chauffage, ce qui traduit une évolution de la composition de γ_r. Cet enrichissement est d'autant plus faible que la transformation $M_r \longrightarrow \gamma_r$ a progressé : en effet au début de la transformation, l'austénite formée est entièrement stable à l'ambiante, puisque nous n'observons pas de point M_s sur la courbe

dilatométrique ; puis, en fonction de l'avancement de la transformation $M \longrightarrow \gamma$, un point M_s apparaît dont la température s'élève progressivement, traduisant ainsi une évolution du titre de γ_r vers un appauvrissement en Ni et Mo. Cette évolution s'explique :

- par le fait que la transformation de M_r s'effectue par diffusion suivant le schéma $M_r \longrightarrow M_{rp} + \gamma_{rr}$ avec, en fonction de la température croissante dans le domaine de la transformation $M \longrightarrow \gamma$ une quantité croissante de γ_{rr} formée mais dont le titre en éléments Ni + Mo diminue pour tendre vers celui de M_r. On peut donc écrire $M_r \longrightarrow M_{rp} + \gamma_{rr} \longrightarrow \gamma_r$

- par le fait que l'austénite formée à partir des précipités est du type γ_{rr}, donc très enrichie en Ni + Mo, et qu'elle va tendre progressivement par diffusion vers le titre nominal de l'alliage.

b) Un refroidissement effectué à partir de températures situées dans l'étape III conduit à des points M_s ayant une température supérieure à celle de M_{s_o}, c'est-à-dire qu'il se forme au cours de cette étape une austénite appauvrie en éléments d'addition tels que Ni et Mo. Le processus de diffusion est encore supposé intervenir puisque les températures des points M_s ne sont pas constantes. Les températures des points M_s croissent puis décroissent légèrement au fur et à mesure que la transformation $M \longrightarrow \gamma$ progresse dans ce stade III.

c) Au-dessus de A_f, il y a réhomogénéisation progressive de l'austénite et les points M_s obtenus au refroidissement, à partir de températures croissantes supérieures à A_f, s'abaissent pour tendre vers M_{s_o}.

Remarquons que l'hétérogénéité de composition de γ est très apparente sur la courbe 2 de la fig. 51a où la transformation martensitique se fait en deux étapes successives. D'autre part, si l'on refroidit en-dessous de l'ambiante, de façon continue, un alliage dont la transformation martensitique n'est pas terminée à 0°C, on constate que cette transformation se poursuit de façon régulière (fig. 52 a) :

l'étalement en température de la transformation prouve l'hétérogénéité de composition de la phase γ formée au chauffage, et le fait que cette austénite se transforme en-dessous de la température ambiante montre son enrichissement en éléments abaissant son point M_s. Soulignons que si l'on effectue ce même refroidissement en-dessous de l'ambiante, après un arrêt intermédiaire à 0°C (fig. 52 b), la transformation martensitique se poursuit à partir d'une température M'_s inférieure à 0°C. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par J. P. THEVENIN et al. (106).

III.3.2.2.2.- Réchauffages à vitesse rapide ($600°C.min^{-1}$) après les divers traitements décrits au § a.

Les courbes dilatométriques de chauffage à vitesse rapide succédant aux traitements précédents, consistant en un chauffage à $300°C.h^{-1}$ jusqu'à une température supérieure à A_s suivi d'un refroidissement à vitesse rapide, sont représentées sur la figure 51 b. Ces courbes confirment l'interprétation donnée. En effet :

a) pour les traitements n'entraînant pas de transformation au refroidissement (courbes 8, 9, 10), nous observons un point A_s dont la température est supérieure à celle de A_{s_o} (point de transformation au chauffage de l'alliage homogénéisé). La transformation au chauffage correspond à celle de la phase M_p appauvrie en Ni et Mo formée au cours du chauffage initial à $300°C.h^{-1}$.

b) pour les traitements conduisant à une transformation au refroidissement avec un point M_s inférieur à M_{s_o} (point de transformation au refroidissement de l'alliage homogénéisé, courbes 5, 6, 7), nous observons au réchauffage un point A_s de température inférieure a A_{s_o} et une transformation s'effectuant en deux étapes. Dans ce cas, nous avons vu qu'au cours du chauffage à $300°C.h^{-1}$, il y a formation d'une phase de type γ_r qui se transforme avec un point $M_s < M_{s_o}$ pour donner une phase de type M_r. C'est le point A_s de cette phase M_r qui est donc observé au réchauffage. La deuxième transformation correspond à la transformation de la phase M_p, qui débute et se termine effectivement à des températures supérieures à A_{s_o} et A_{f_o}.

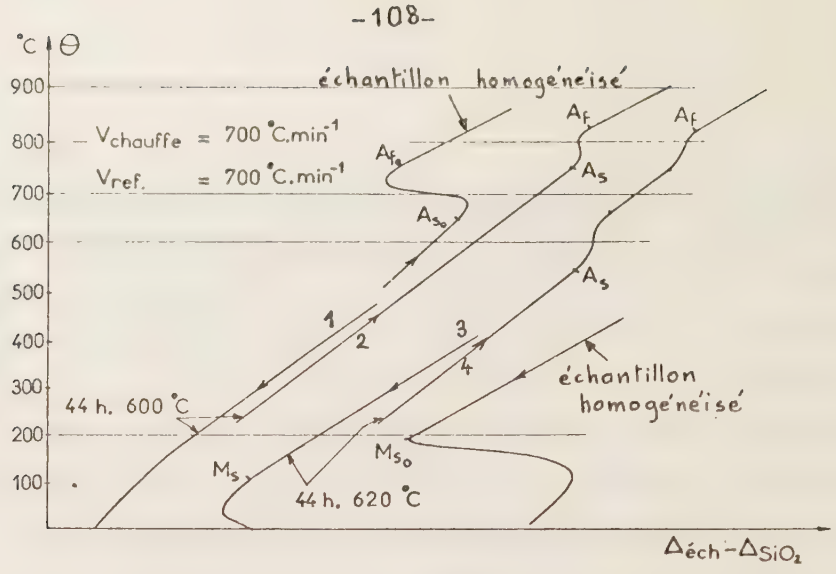


FIGURE 53 - Courbes dilatométriques de refroidissement et de réchauffage aprés traitements isothermes

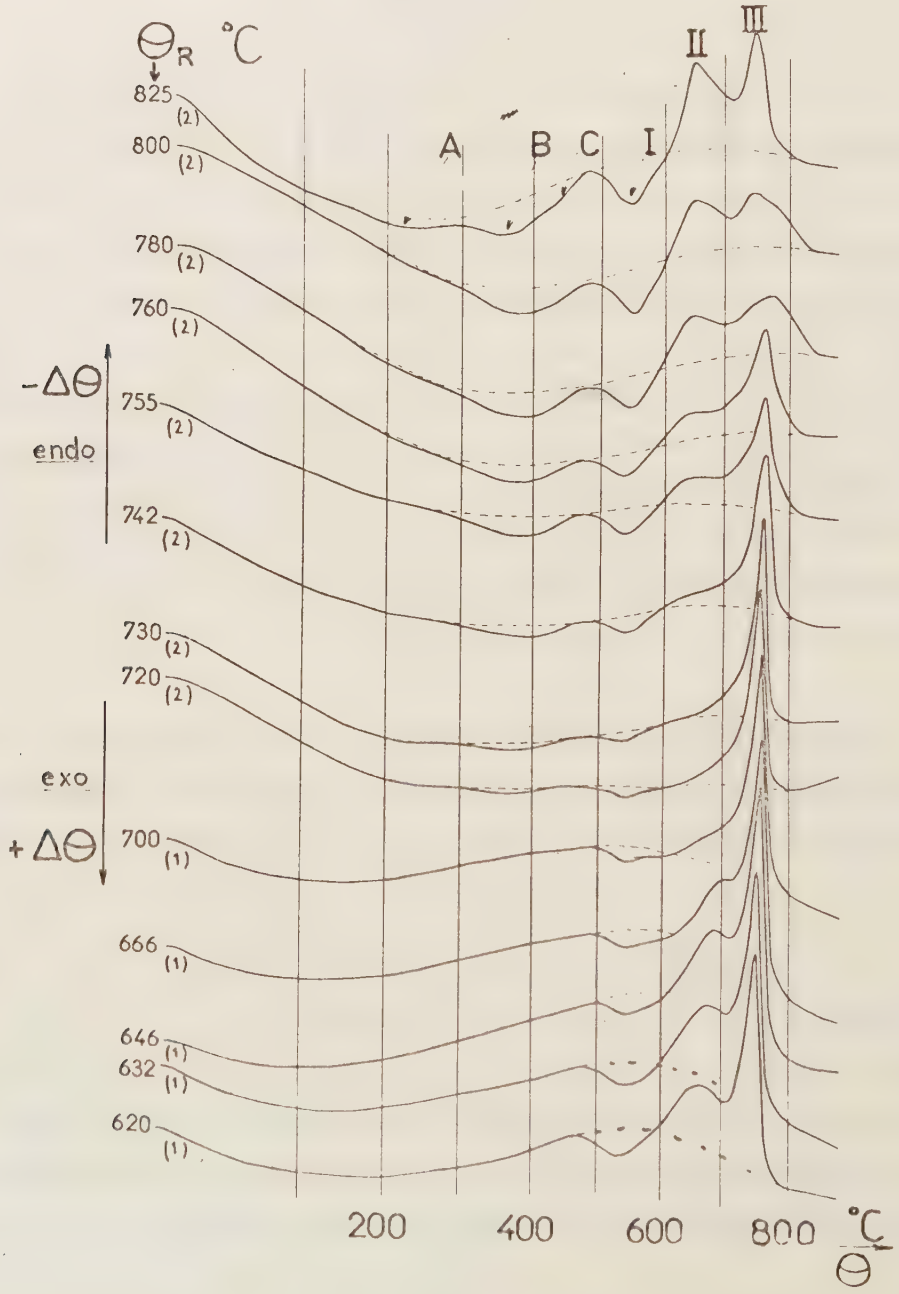


FIGURE 54 - Courbes d'A.T.D. obtenues aprés revenu préalable à 300°C h-1 jusqu'à une température $\Theta_R > \Theta_{As}$

c) pour les traitements conduisant à une transformation au refroidissement avec un point M_s de température supérieure à M_{s_o} (courbes 1, 2, 3, 4), les températures des points A_s et A_f sur les courbes de réchauffage augmentent et diminuent respectivement pour tendre vers celles de A_{s_o} et A_{f_o}, en fonction de la température croissante atteinte au cours du chauffage initial effectué à $300°C.h^{-1}$. Ceci signifie que, plus la température atteinte au cours du chauffage à $300°C.h^{-1}$ est élevée, plus l'homogénéisation de l'alliage devient notable. Il faut remarquer aussi que la transformation au chauffage pour les courbes 3 et 4 est marquée par deux étapes très nettes qui traduisent, comme dans le cas précédent, l'hétérogénéité du titre de la martensite après revenu à $300°C.h^{-1}$ à $\theta_R < A_f$.

III.3.2.2.3.- Comparaison avec les courbes dilatométriques obtenues après formation de γ_r par maintien isotherme.

On sait que dans ce cas, l'austénite est formée par un mécanisme de diffusion et qu'elle est riche en éléments abaissant la température de M_s (voir § II.3). On remarque sur la figure 53 que, pour un maintien de 44 heures à 600°C, γ_r est suffisamment enrichie pour ne pas faire apparaître de point M_s au refroidissement jusqu'à la température ambiante (courbe 1). La courbe de réchauffage (courbe 2) ne présente qu'une seule étape correspondant à la transformation de M_p, phase appauvrie de point A_s situé à une température nettement supérieure à A_{s_o}. Pour un maintien de 44 heures à 620°C, γ_r a une composition telle qu'il apparaît un point M_s de température inférieure à M_{s_o} mais supérieure à 20°C (courbe 3). γ_r se transforme donc au refroidissement en une phase M_r. Au cours du réchauffage subséquent (courbe 4), la transformation s'effectue en deux étapes, la première correspondant à la transformation de type M_r (point $A_s < A_{s_o}$), la seconde à la transformation de M_p (point $A_s > A_{s_o}$).

En comparant les courbes 44 h. 600°C et 44 h. 620°C de la figure 53, respectivement aux courbes 8 et 5 de la figure 51, nous remarquons que les courbes dilatométriques obtenues après traitement isotherme sont analogues à celles obtenues par chauffage anisotherme à vitesse lente. Dans le cas des maintiens isothermes, l'existence de phases de compositions très différentes est parfaitement prouvée : l'analogie observée semble bien montrer que la transformation austénitique à $300°C.h^{-1}$

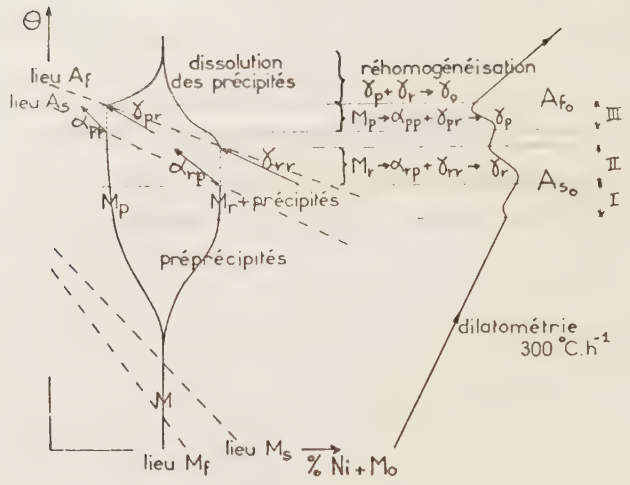


FIGURE 55 - Schéma de la transformation de l'acier maraging à 300°C h^{-1}

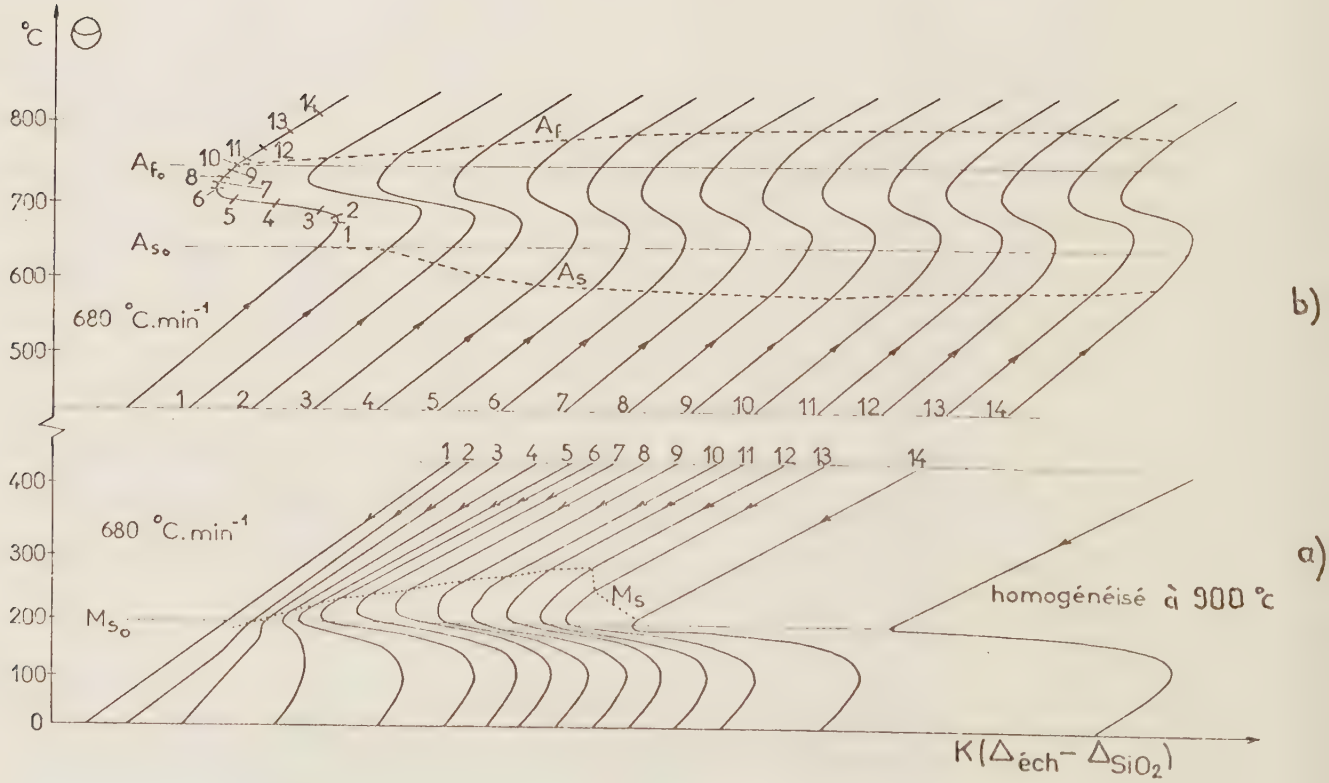


FIGURE 56 - Courbes dilatométriques (Essais non cumulatifs - les chiffres correspondant aux températures maximales atteintes)
a) de refroidissement aprés revenu préalable à 680°C min^{-1} jusqu'à différentes températures supérieures à Θ_{As}
b) de chauffage aprés le traitement décrit en a)

met également en jeu des phases de compositions différentes et que le mécanisme proposé plus haut pour cette transformation est probable.

III.3.2.3.- Expériences complémentaires d'A T D

La figure 54 rassemble diverses courbes d'A T D enregistrées après un revenu préalable effectué à 300°C.h^{-1} jusqu'à une température $\theta_R > A_s$.

- Lorsque θ_R croît de 620°C à 720°C (étape II de la transformation M $\longrightarrow$ γ), nous constatons une évolution continue des pics A, B et C, une diminution progressive du pic I de précipitation et parallèlement une diminution du pic II allant jusqu'à sa disparition. Cette évolution d'ensemble confirme l'interprétation précédente : en effet, au cours du revenu précédant l'enregistrement de la courbe d'A T D, il y a rétention de γ_r en quantité d'autant plus importante que l'on est proche de la fin de l'étape II. Au cours du chauffage succédant au traitement de revenu, la quantité de martensite M_r succeptible de se transformer est donc de plus en plus faible lorsque θ_R croît. Le pic II correspondant à la transformation de M_r va donc diminuer jusqu'à disparaître. La régression du pic de précipitation s'explique, dès l'instant où la quantité de martensite susceptible de durcir diminue à cause de la stabilisation de γ_r ; de plus, cette martensite est appauvrie en éléments Mo et Ti qui sont à l'origine du durcissement.

- Lorsque θ_R croît de 730°C à 760°C (étape III de la transformation M $\longrightarrow$ γ), il y a réapparition progressive des pics A, B, C, I et II. Ceci correspond au fait que le titre en Ni et Mo de γ_r formée dans l'étape II diminue au cours de l'étape III et tend vers la composition nominale de l'alliage. γ_r se retransforme donc en martensite au cours du refroidissement succédant au revenu, en quantité d'autant plus importante que la température θ_R est élevée. L'allure de la courbe d'A T D se rapprochera de plus en plus de celle de la courbe de référence.

- Lorsque θ_R croît de 760°C à 825°C, nous remarquons qu'il faut atteindre θ_R = 825°C pour que la courbe d'A T D succédant au traitement de revenu soit identique à la courbe de référence. Ceci confirme qu'après

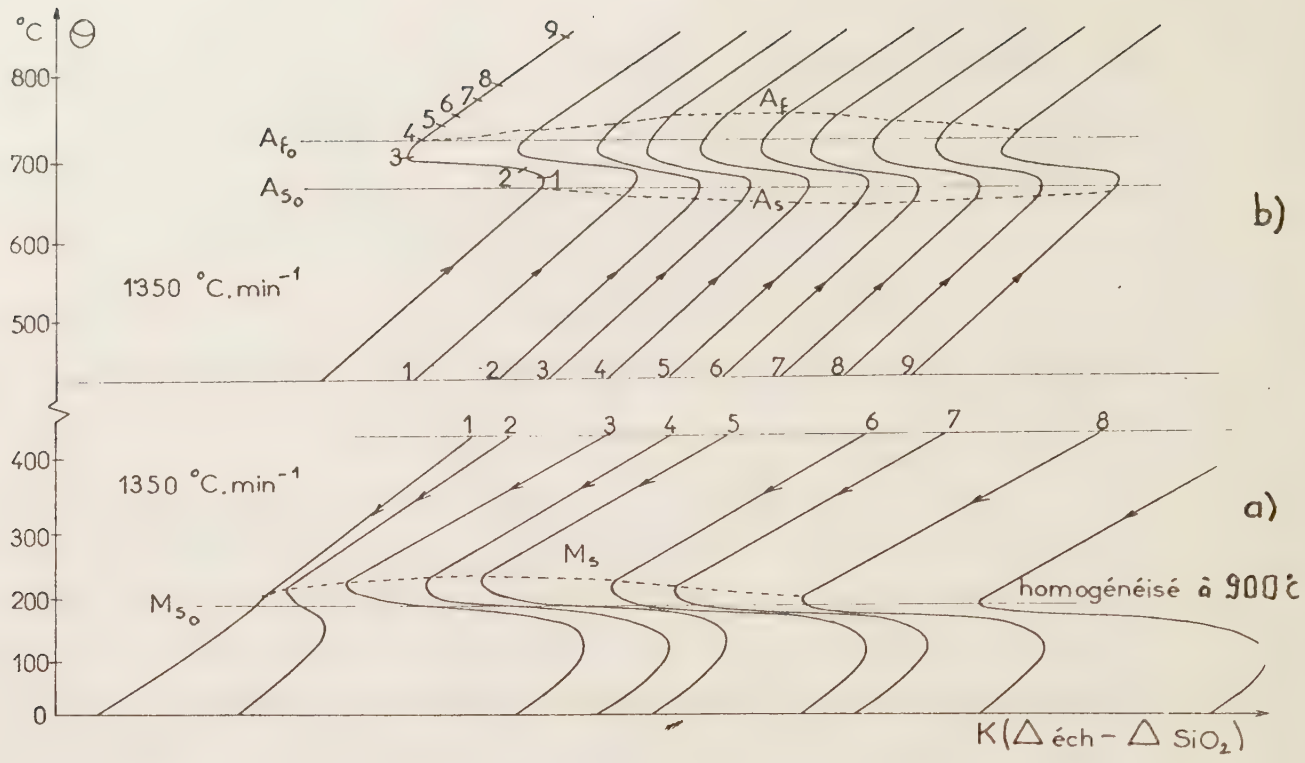


FIGURE 57 - Courbes dilatométriques analogues à celles de la figure 56 mais 1350°C min^{-1}

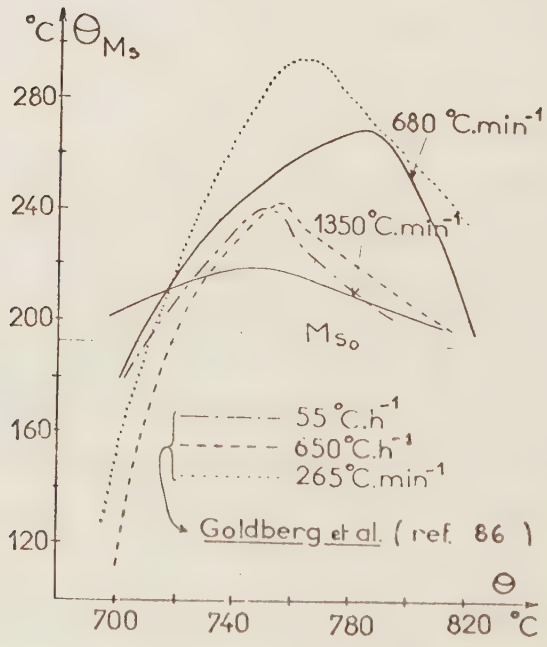


FIGURE 58 - Evolution des températures des points M_s en fonction de la température de revenu Θ_R et pour différentes vitesses de chauffage. (Nos résultats sont reportés avec ceux de A. GOLDBERG et al.)

A_f (760°C), la composition de l'austénite formée n'est pas homogène, et qu'il faut augmenter soit, le temps de maintien, soit la température de maintien pour homogénéiser complètement l'acier maraging.

III.3.2.4.- Conclusion partielle

1) Il y a au cours du chauffage précédant la transformation M $\longrightarrow \gamma$ proprement dite, formation d'hétérogénéités de composition (amas, zones, précipités) qui conduisent à la formation, avant A_s, de deux phases C.C. M_r et M_p, respectivement enrichie et appauvrie en Mo, Ti et Ni.

2) La transformation M $\longrightarrow \gamma$ s'opère en deux étapes qui correspondent aux transformations successives suivant un mécanisme de germination et croissance des deux phases M_r et M_p en phase γ .

3) Sitôt franchi le point A_f, il persiste une certaine hétérogénéité de composition de l'austénite formée, hétérogénéité qui diminue lorsqu'on augmente le temps ou/et la température de maintien.

Le schéma de la figure 55 résume l'évolution de l'acier maraging au cours d'un chauffage à 300°C.h^{-1}.

III.3.3.- Transformation à vitesse rapide ($\simeq$ 1000°C.min^{-1})

Les vitesses de chauffage et de refroidissement considérées pour les essais dilatométriques ont été de 680°C.min^{-1} et 1350°C.min^{-1}. Cette dernière vitesse est la plus rapide que nous ayons pu obtenir avec le montage dilatométrique employé. Ces deux vitesses ont l'avantage d'être situées de part et d'autre de la vitesse critique la plus basse (1000°C.min^{-1}) séparant la transformation par diffusion de la transformation par cisaillement, citée par différents auteurs (voir § III.3.1.1. et réf. 25, 79).

Pour ces deux vitesses, la transformation M $\longrightarrow \gamma$ en dilatométrie ne s'effectue qu'en une seule étape, suggérant donc un mécanisme de cisaillement. Cependant des expériences de dilatométrie, de thermomagnétométrie, de microscopie optique à chaud vont révéler que le problème est en fait plus complexe.

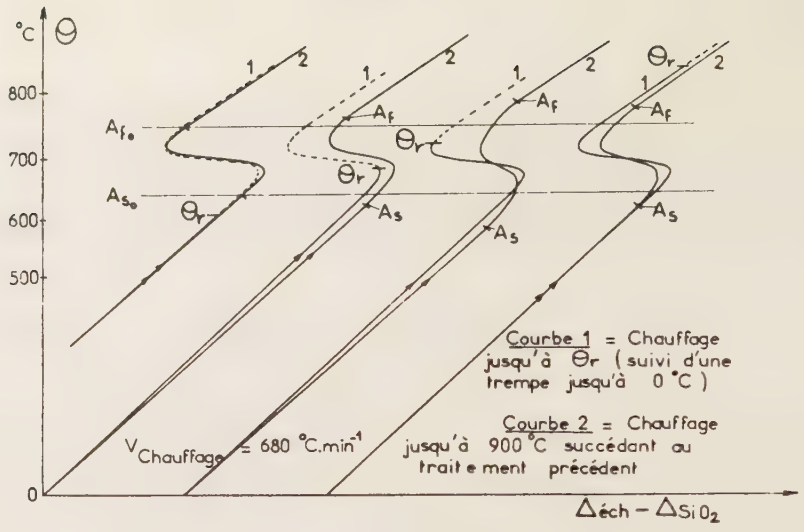


FIGURE 59 - Influence d'un traitement de revenu à 680°C min^{-1} jusqu'à une température Θ_R sur les courbes dilatométriques au chauffage

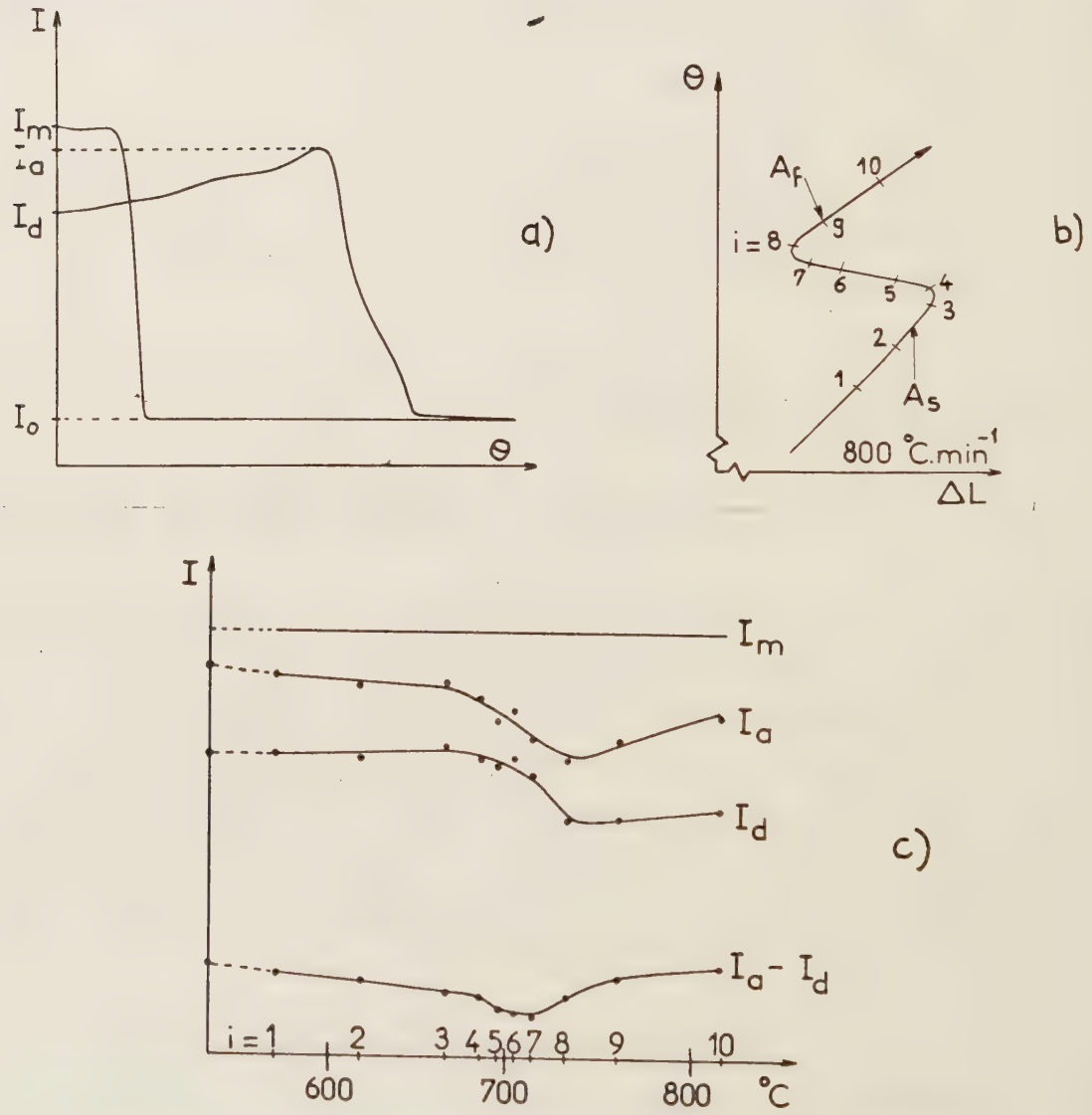


FIGURE 60 - Influence sur les courbes thermomagnétométriques à 300°C h^{-1}, d'un chauffage préalable à 800°C min^{-1}

a) Repérage des valeurs caractéristiques de la courbe thermomagnétique

b) Repérage (i) des températures de revenu à 800°C min^{-1} sur une courbe dilatométrique

c) Evolution des caractéristiques des courbes thermomagnétiques

III.3.3.1.- Trempe à partir de l'intervalle A_s - A_f

III.3.3.1.1.- Courbes dilatométriques de refroidissement

Pour les deux vitesses de chauffage précitées, dès que la température atteinte au cours du chauffage anisotherme dépasse A_s, on constate sur les courbes de refroidissement (fig. 56 a et 57 a) :

- l'existence d'une transformation $\gamma \longrightarrow M$ marquée sur la courbe dilatométrique par un arrondi non observé pour la transformation martensitique correspondant à l'alliage homogénéisé,

- que les températures de M_s varient en fonction de la température de revenu précédemment atteinte, et qu'elles sont toujours supérieures à M_{s_o} (il est difficile de déterminer un point M_s lorsque les températures de revenu sont proches de A_s),

- que la variation de M_s est moins importante pour la vitesse la plus élevée. Nous avons reporté nos résultats sur la fig. 58 et nous les avons comparés à ceux obtenus par A. GOLDBERG ; l'ensemble des courbes de cette figure confirme bien que la variation des températures de M_s, par rapport à la température de M_{s_o} de l'alliage homogénéisé, est d'autant plus grande que la vitesse de chauffage mise en oeuvre est plus faible.

III.3.3.1.2.- Courbes dilatométriques de réchauffage (Fig. 56 b et 57 b)

Les courbes de réchauffage ont des pentes supérieures à celle de la courbe de l'échantillon de référence. Ceci est particulièrement net sur la figure 59 pour la vitesse de 680°C.min^{-1}. Du fait que le coefficient de dilatation de la phase γ est supérieur à celui de la phase martensitique, ceci suggère qu'une certaine quantité d'austénite a été retenue lors du précédent traitement de revenu dans l'intervalle (A_s - A_f). Cette rétention de γ a été confirmée dans les deux cas par une analyse radiocristallographique effectuée directement sur un échantillon dilatométrique soumis à un revenu dans le domaine (A_s - A_f).

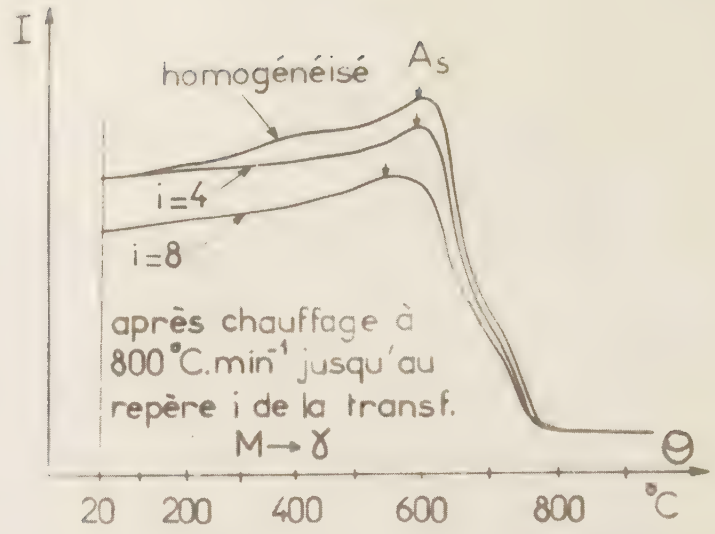


FIGURE 61 - Courbes de thermomagnétométrie d'un échantillon de référence et d'échantillons ayant subi un chauffage préalable à 800°C min^{-1} jusqu'aux i = 4 et i = 8 (voir fig. 58)

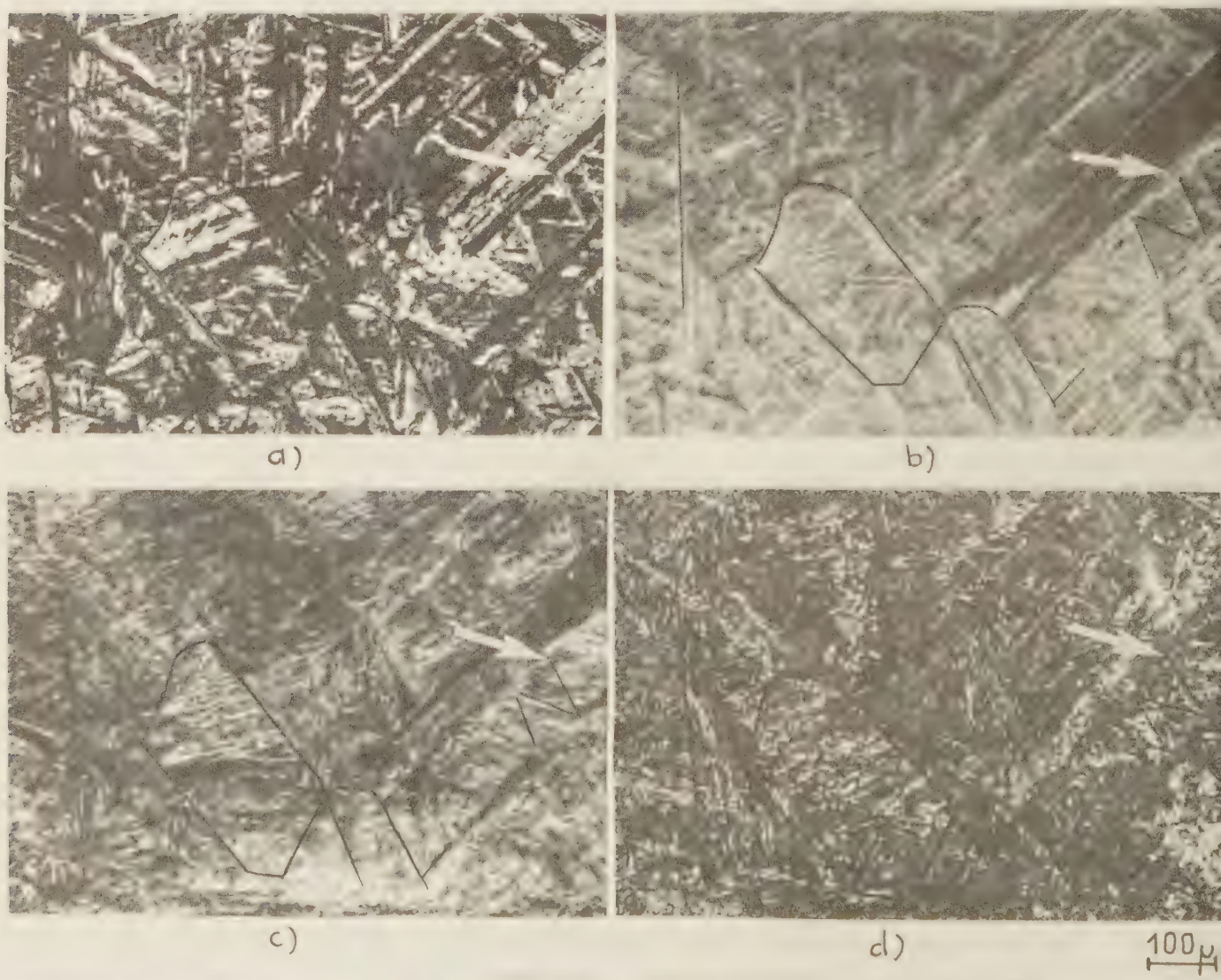


FIGURE 62 - Microscopie à chaud : Cycles thermique constitué d'un chauffage et d'un refroidissement à 850°C min^{-1} entre l'ambiante et 760°C sans maintien à cette température
a) Micrographie de départ (G = 100)
b) Relief après la transformation M → γ (chauffage jusqu'à Θ_{Af}+2
c) Relief après la transformation γ → M
d) Micrographie finale

III.3.3.1.3.- Courbes thermomagnétométriques de réchauffage

Nous avons enregistré les courbes de thermomagnétométrie à $300°C.h^{-1}$ sur des échantillons préalablement chauffés à $800°C.min^{-1}$ jusqu'à une température θ_i située dans le domaine $(A_s - A_f)$. Suivant la valeur de cette température (fig. 60 a), les principales caractéristiques de la courbe thermomagnétométrique (fig. 60 b) évoluent comme l'indique la figure 60 c.

Nous remarquons une diminution des valeurs de I_a et I_d au fur et à mesure que la température atteinte au cours du chauffage à vitesse rapide excède celle de A_s. Ensuite les valeurs de I_a et I_d réaugmentent lorsque cette température de traitement atteint celle de A_f. Sur le figure 61 sont reportées trois courbes enregistrées à $300°C.h^{-1}$ par thermomagnétométrie pour les trois états suivants : homogénéisé, chauffé à $800°C.min^{-1}$ jusqu'à une température légèrement supérieure à A_s $(i = 4)$, chauffé à cette même vitesse à une température légèrement inférieure à A_f $(i = 8)$.

- pour la courbe $i = 4$, nous constatons que les valeurs de I_d et de A_s sont les mêmes que celles respectivement observées avec l'échantillon homogénéisé : il n'y a pas d'austénite retenue lors du traitement préalable. La seule différence est une croissance moins rapide de I avec la température, qui est à relier avec la restauration de la structure qui s'effectue au cours du premier traitement.

- pour la courbe $i = 8$, d'une part I_d est plus petit que le paramètre correspondant observé avec l'alliage homogénéisé : de l'austénite a été retenue lors du traitement préalable à $800°C.min^{-1}$; d'autre part, la température de A_s est inférieure à celle de l'alliage homogénéisé : ceci confirme les résultats de dilatométrie (fig. 56) et semble indiquer qu'une hétérogénéité de composition a été provoquée par cette chauffe antérieure à $800°C.min^{-1}$.

Les résultats de thermomagnétométrie confirment donc principalement la rétention d'une petite quantité de phase γ après chauffage dans l'intervalle $(A_s - A_f)$ effectué à la vitesse de $800°C.min^{-1}$.

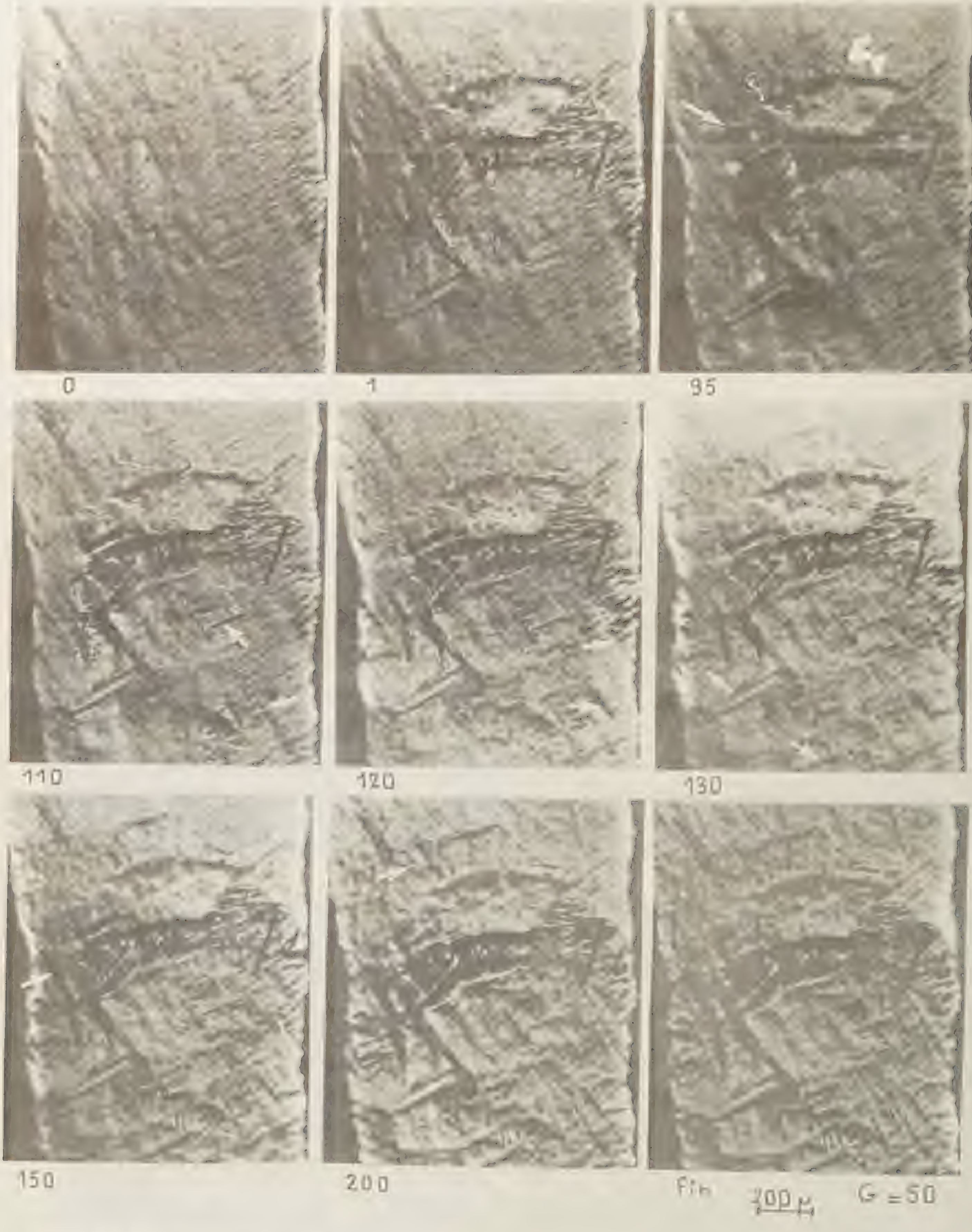


FIGURE 65 – Microscopie à chaud [illegible] cinématographique de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à 1000°C [illegible] – [illegible] images/seconde – (Les numéros [illegible] les positions relatives des images)

III.3.3.2.- Microscopie optique à chaud

La figure 62 montre l'hérédité qui existe entre les structures micrographiques initiale (fig. 62 a) et finale (fig. 62 d) après un cycle à 850°C.min^{-1} jusqu'à A_f. La structure finale est plus morcelée, mais l'on reconnaît facilement les anciens joints de grains γ et les blocs de la micrographie de départ. La différence de coloration entre les différentes petites plages ne traduit pas l'existence d'une structure biphasée, car le pourcentage de γ retenue après un tel cycle est inférieur à 5 % ; elle résulte en fait du morcellement de la structure martensitique.

La figure 62 b représente le relief résultant de la transformation M $\longrightarrow$ γ . Pour ce faire, l'échantillon ayant servi à la micrographie (fig. 62 a) a été poli et chauffé dans l'enceinte du microscope à platine chauffante jusqu'à une température voisine de A_f + 20°C ; pour que le temps impliqué par la prise de la micrographie n'entraîne pas de modifications de structure, l'échantillon est refroidi vers 300°C (température supérieure à M_s) et dès que cette température est atteinte, la photographie du relief est effectuée. Ce relief est constitué de domaines dont les dimensions sont celles des blocs caractéristiques de la structure martensitique en lattes de la figure 62 a.

La figure 62 c représente le relief final après retour à la température ambiante, donc caractérise la transformation $\gamma \rightarrow$ M. Au relief engendré par la transformation au chauffage se superpose un relief créé par de fines aiguilles, orientées dans le sens de la longueur des blocs obtenus au chauffage. Il existe donc une corrélation entre les transformations M $\longrightarrow$ γ et $\gamma \longrightarrow$ M qui se traduit par une hérédité entre les structures micrographiques de départ et finale ; il n'y a pas changement de taille du grain γ au cours d'un simple cycle.

L'enregistrement cinématographique permet d'étudier la cinétique d'apparition du relief dû à la transformation M $\longrightarrow$ γ . La figure 63 montre la transformation M $\longrightarrow$ γ obtenue par chauffage à 1000°C.min^{-1}. Nous remarquons le caractère brutal de la transformation, en particulier marqué par l'apparition d'un ensemble d'aiguilles en 1/150 ème de seconde (photo 0 et 1). Le relief envahit ensuite progressivement tout l'échantillon,

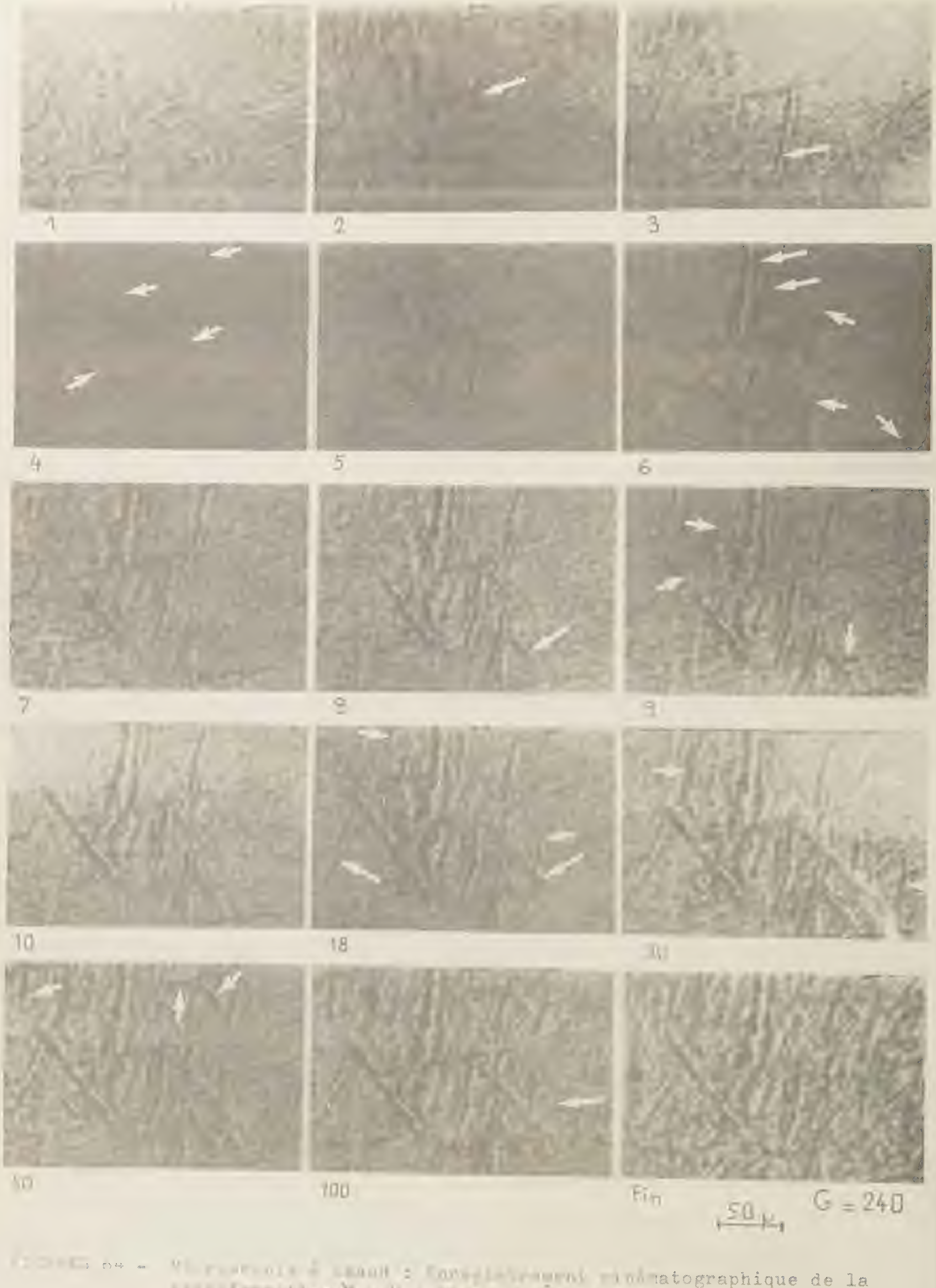


FIGURE 64 - Microscopie à chaud : Enregistrement cinématographique de la transformation $\gamma \rightarrow M$ à 25°C min^{-1} - 150 images/seconde - (Les numéros indiquent les positions relatives des images)

mais toujours par un processus d'apparition discontinu d'aiguilles isolées et groupées. Ce mode de transformation suggère évidemment un processus de cisaillement.

Pour comparer cette transformation M $\longrightarrow$ γ à celle $\gamma \longrightarrow$ M qui s'effectue principalement par cisaillement, nous avons groupé dans la figure 64 quelques clichés extraits de l'enregistrement cinématographique d'une transformation au refroidissement. Nous remarquons que cette transformation est marquée également par l'apparition brutale et discontinue d'aiguilles de martensite. Cette observation est semblable à celle faite par J. M. MARDER et al. (13) dans le cas d'un alliage binaire Fe-Ni. Remarquons que ces auteurs ont déterminé une vitesse de croissance des plaquettes de l'ordre de 72 à 400 $\mu.s^{-1}$. Nous n'avons, quant à nous, pas jugé possible de déterminer cette vitesse de propagation, car la mesure dépend de la vitesse de prises de vues : entre deux images successives, une fois une aiguille apparue, sa longueur ne varie pas ; la cadence de prise de vues de 150 images.s^{-1} n'est donc pas suffisante. Les valeurs données par MARDER sont donc certainement faibles car la cadence que ces auteurs ont employées est seulement de 64 images.s^{-1}.

En comparant les modes respectifs des transformations M $\longrightarrow$ γ et $\gamma \longrightarrow$ M, nous pouvons, en raison de leur analogie, en déduire qu'à 1000°C.min^{-1}, la transformation M $\longrightarrow$ γ se fait essentiellement par un processus de cisaillement.

Pour étudier l'influence de la vitesse de chauffage sur le relief développé au cours de la transformation M $\longrightarrow$ γ , un essai a été effectué avec une vitesse de chauffage de 30°C.min^{-1}. Quelques clichés extraits de cet enregistrement sont regroupés dans la figure 65. Dans ce cas, le relief apparaît progressivement sur toute la surface ; il se creuse de plus en plus en fonction de l'avancement de la transformation. Cette formation de relief s'apparente à celle déjà observée lors d'une transformation isotherme M $\longrightarrow$ γ (fig. 33) qui s'effectue par diffusion. Il semble donc qu'à 30°C.min^{-1}, la transformation M $\rightarrow$ γ au chauffage s'opère suivant un processus prépondérant de diffusion mais avec des relations d'orientation.

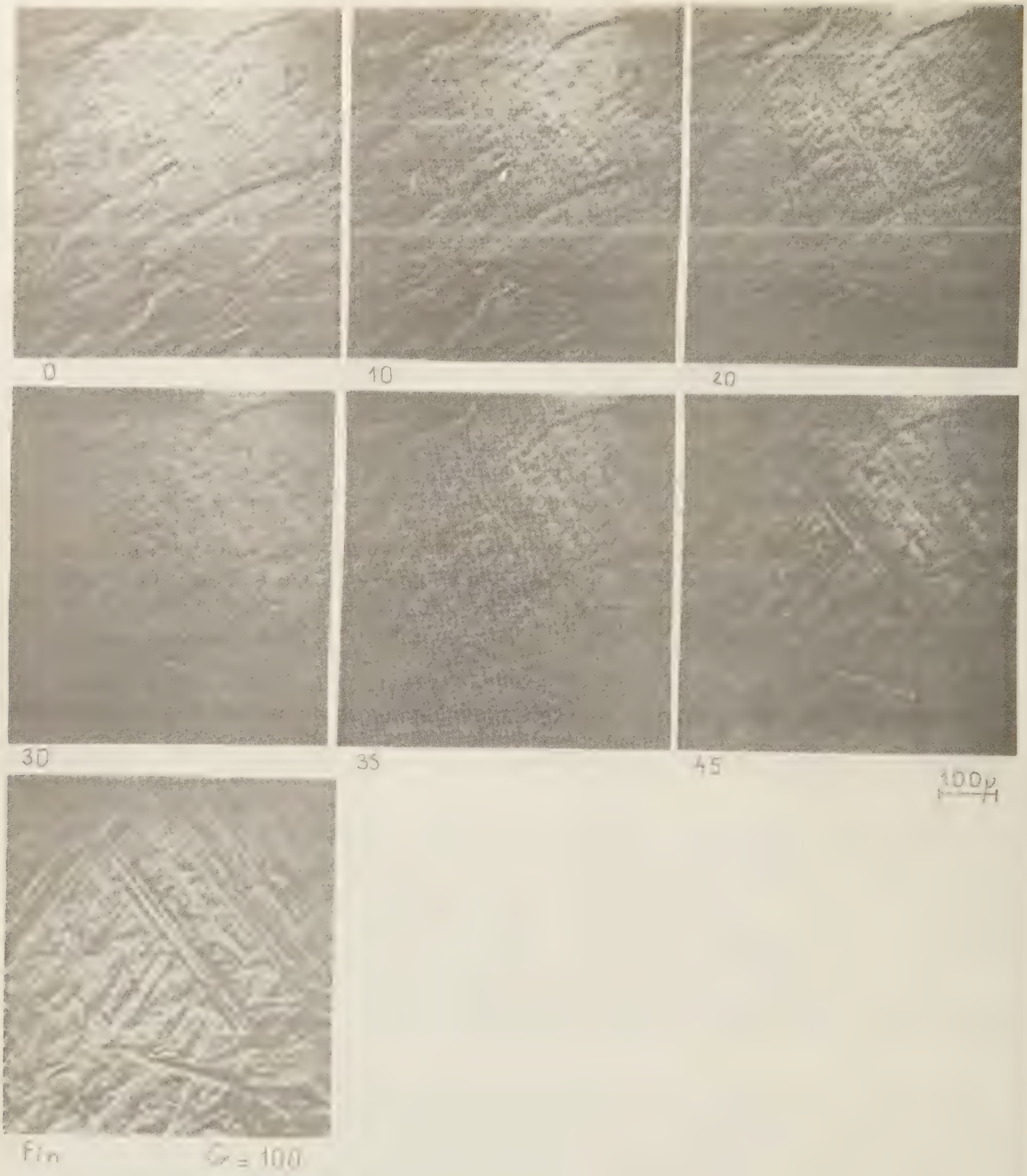


FIGURE 65 - Microscopie à chaud : Enregistrement cinématographique de la transformation M → γ à 30°C min^{-1} - [illegible] ge - (Les numéros indiquent le nombre de secondes)

III.3.3.3.- Discussion

Les résultats déduits des expériences précédentes fournissent donc des arguments, dans le cas d'un chauffage à vitesse rapide ($\simeq 1000°C.min^{-1}$ à la fois pour une transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectuant par un processus diffusionnel et pour une transformation M $\longrightarrow$ γ s'opérant par cisaillement. Examinons les successivement :

a) arguments en faveur d'une transformation par diffusion

- évolution des températures des points de transformation éventuellement reliée à des changements de composition,
- rétention d'austénite après retour à l'ambiante, due à son enrichissement possible en éléments abaissant sa température de M_s(Ni,Mo,Ti). Mais aucune preuve expérimentale directe de cet enrichissement ne peut être apportée en raison de l'impossibilité de mesurer directement des variations de composition, par microanalyse, étant donnée l'échelle de la microstructure.

b) arguments en faveur d'une transformation par cisaillement

- transformation se traduisant en dilatométrie par une seule anomalie,
- évolution des températures des points de transformation reliée à des contraintes ou des déformations dans la ou les phases formées. Cependant, l'état de déformation maximal de γ est obtenu dans le cas du chauffage le plus rapide (transformation M $\longrightarrow$ γ ayant le plus de chance de s'effectuer par cisaillement et moindres possibilités de relaxation des contraintes) : la variation de M_s devrait donc être plus importante dans le cas du chauffage à $1350°C.min^{-1}$; or elle est plus conséquente pour le chauffage à $680°C.min^{-1}$.

- rétention de γ après retour à l'ambiante, due aux contraintes internes présentes dans la phase γ avant la transformation $\gamma \longrightarrow$ M
- hérédité entre les structures avant et après chauffage. Mais il est important de rappeler qu'il peut y avoir aussi hérédité de structure dans le cas d'une transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectuant par diffusion : cas de la transformation M $\longrightarrow$ γ isotherme (voir fig. 33).

- formation d'un relief à la surface des échantillons. Remarquons toutefois que ce relief apparaît quelle que soit la vitesse de chauffage, mais que le mode d'apparition est différent suivant la valeur de la vitesse mise en oeuvre : aiguilles apparaissant de façon discontinue et brutale ou formation lente et progressive d'un relief d'ensemble. Cette remarque tend à prouver l'intervention d'un cisaillement aux vitesses supérieures à $1000°C.min^{-1}$, tandis que la transformation par diffusion semble être prédominante en-dessous de $30°C.min^{-1}$.

c) conclusion partielle

Pour des vitesses de chauffage voisines de $1000°C.min^{-1}$, la formation brutale du relief correspondant à la transformation $M \longrightarrow \gamma$, l'hérédité structurale après un cycle thermique $M \longrightarrow \gamma \longrightarrow M$, l'unique étape observée en dilatométrie lors de la transformation $M \longrightarrow \gamma$, prouvent que cette transformation se fait suivant un mécanisme prépondérant de cisaillement.

Cependant deux observations restent à expliquer concernant les points de transformation M_s observés après refroidissement succédant à des chauffages dans l'intervalle $(A_s - A_f)$:

1) les températures des points M_s sont supérieures à M_s
2) les températures des points M_s ne sont pas constantes.

En ce qui concerne le premier point , nous aurons recours aux observations faites au début de ce chapitre concernant les transformations structurales ayant lieu dans l'acier maraging avant d'atteindre A_s. En effet, nous avons montré que même aux vitesses envisagées ici, il y avait évolution de la martensite de départ M suivant le schéma $M \longrightarrow M_p + M_r$ avant d'atteindre A_s. La transformation $M_r \longrightarrow \gamma_r$ va débuter au point A_s et cette transformation sera suivie par $M_p \longrightarrow \gamma_p$. Si le chauffage est interrompu avant A_f, au cours du refroidissement, on observera le point M_s de la transformation $\gamma_p \longrightarrow M_p$ à une température supérieure à M_{s_o} . Au cours du chauffage succédant au traitement précédent, la décomposition va se poursuivre pour donner une phase plus enrichie que M_r en Ni,+ Mo appelée M_{rr} ($M_r \longrightarrow M_{rp} + M_{rr}$) dont la température A_s sera inférieure à celle de A_{s_o} . Au-delà de A_{f_o}, il se produit une

réhomogénéisation des titres des phases γ_p et γ_r qui tendent vers le titre nominal de γ . Les points M_s, A_s, A_f vont tendre vers M_{s_o} , A_{s_o} , A_{f_o} d'autant plus rapidement que la température atteinte dans le domaine γ est plus élevée.

En ce qui concerne le second point, la variation continue de M_s suppose l'intervention secondaire d'un mécanisme de diffusion au cours même de la transformation $M \longrightarrow \gamma$, qui modifie en particulier le titre de la phase γ_p (celle qui donne au refroidissement le point M_s observé) au cours de la transformation. La vitesse critique au-delà de laquelle la transformation $M \rightarrow \gamma$ se fait uniquement par cisaillement (invariance des points M_s au cours de simples cycles effectués entre l'ambiante et différentes températures du domaine $(A_s - A_f)$, est de l'ordre de la vitesse la plus grande que nous avons utilisée ($1350°C.min^{-1} = 22,5°C.s^{-1}$). Cette valeur est du même ordre que celles déterminées par ailleurs par J. P. THEVENIN ($17°C.s^{-1}$; réf. 25) et A. GOLDBERG ($22°C.s^{-1}$; réf. 79).

III.4.- Cycles thermiques cumulés à vitesse rapide

III.4.1.- Introduction

Les cycles thermiques cumulés mis en oeuvre consistent en des chauffages et des refroidissements successifs effectués entre deux températures extrêmes : en général l'ambiante (ou 0°C) et une température dite de cyclage, toujours choisie supérieure à A_s. Les paramètres suivants restent constants au cours d'une même série d'essais :

- vitesse de chauffage et de refroidissement,
- températures extrêmes,
- temps de maintien à la température de cyclage.

Remarquons que l'étude abordée dans ce paragraphe est intéressante à double titre :

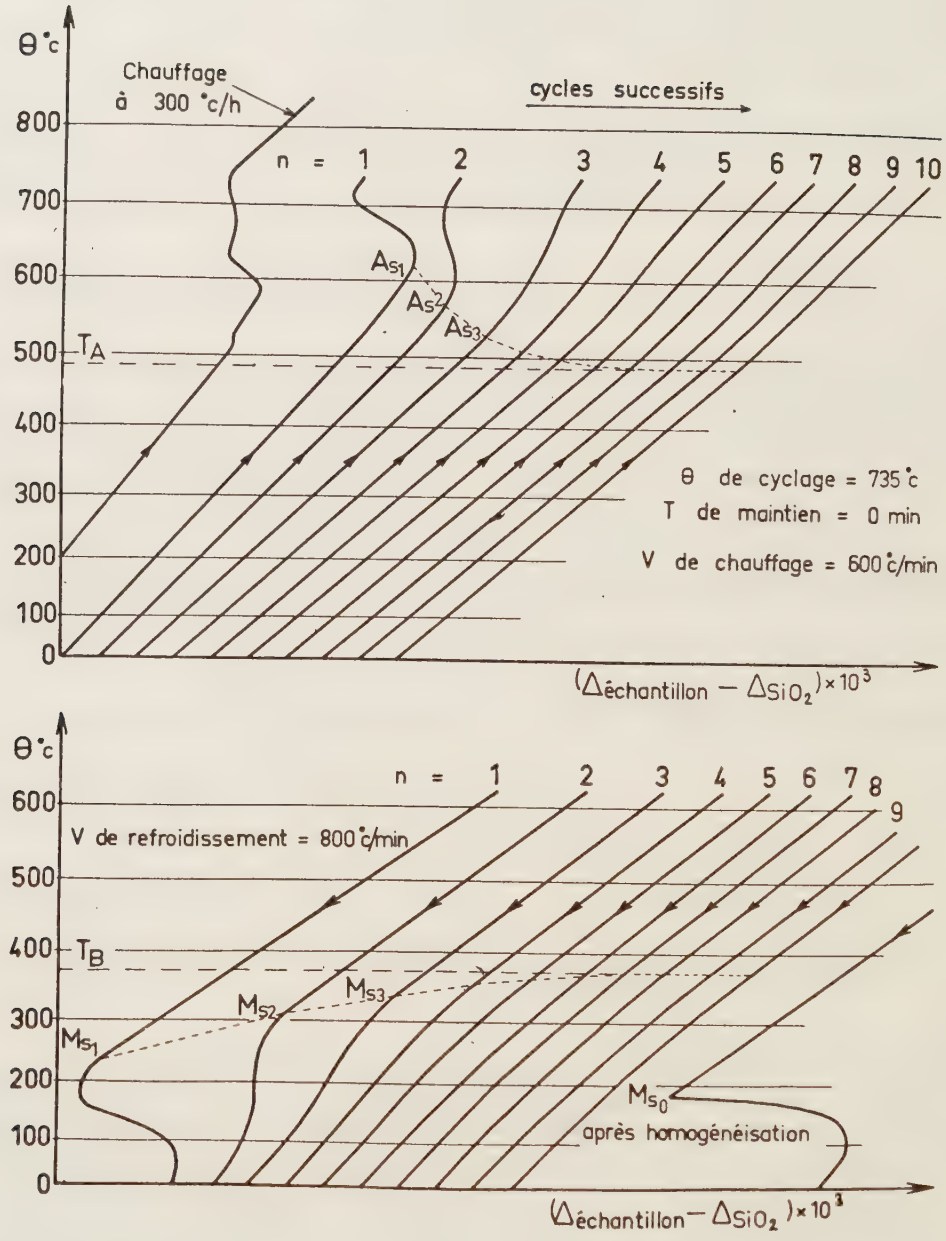


FIGURE 66 - Cyclage thermique entre 0 et 735°C (courbes dilatométriques)

- sur le plan théorique, car l'étude du cyclage thermique va nous permettre de préciser le mécanisme de la transformation M ⟶ γ en cumulant les effets d'un cycle simple étudiés au paragraphe précédent,

- sur le plan pratique, car une opération de soudage en plusieurs passes peut être comparée à des cycles thermiques cumulés ; or, au cours d'opérations de soudage effectué sur des pièces en acier maraging, divers auteurs (107 à 109) ont constaté la présence de part et d'autre du cordon de soudure, d'une zone de faiblesse préjudiciable à l'utilisation de cet acier dans des constructions soudées.

L'étude bibliographique du chapitre III.3.1.1. a déjà permis de dégager ces deux aspects, puisque certains auteurs cités, pour étudier la nature de transformation M ⟶ γ , ont effectué des cycles thermiques successifs (73, 85, 86, 88) , et que d'autres auteurs, pour étudier le comportement de pièces soudées ou ayant subi des chauffages simulant des opérations de soudage (84, 91), ont été amenés à s'intéresser à la transformation M ⟶ γ .

Nous étudierons tout d'abord les effets propres au cyclage thermique, en particulier par dilatométrie. Cette première étude sera suivie d'expériences complémentaires, consistant principalement à analyser les profils de diffraction X et à effectuer des examens en microscopie électronique ; nous proposerons enfin une explication aux phénomènes observés.

III.4.2.- Mise en évidence par dilatométrie des phénomènes observés

Dans ce paragraphe, les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisées ont été respectivement de 600°C.min^{-1} et 800°C.min^{-1}.

III.4.2.1.- Influence du nombre de cycles (fig. 66)

La figure 66 montre les courbes dilatométriques obtenues dans le cas d'une température maximale de cyclage de 735°C (légèrement inférieure à A_f : 760°C) et pour un temps de maintien à cette température

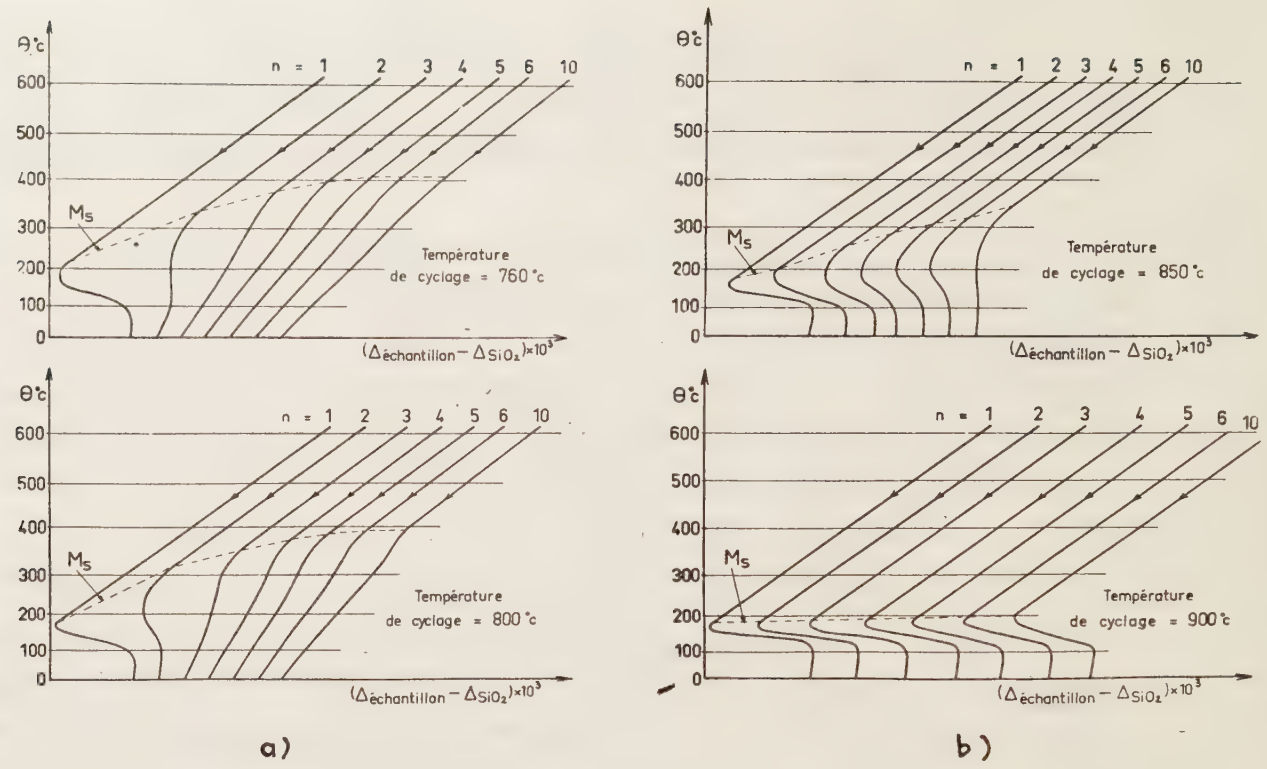


FIGURE 67 - Influence de la température de cyclage sur les courbes dilatométriques enregistrées au refroidissement (sans temps de maintien à la température de cyclage)

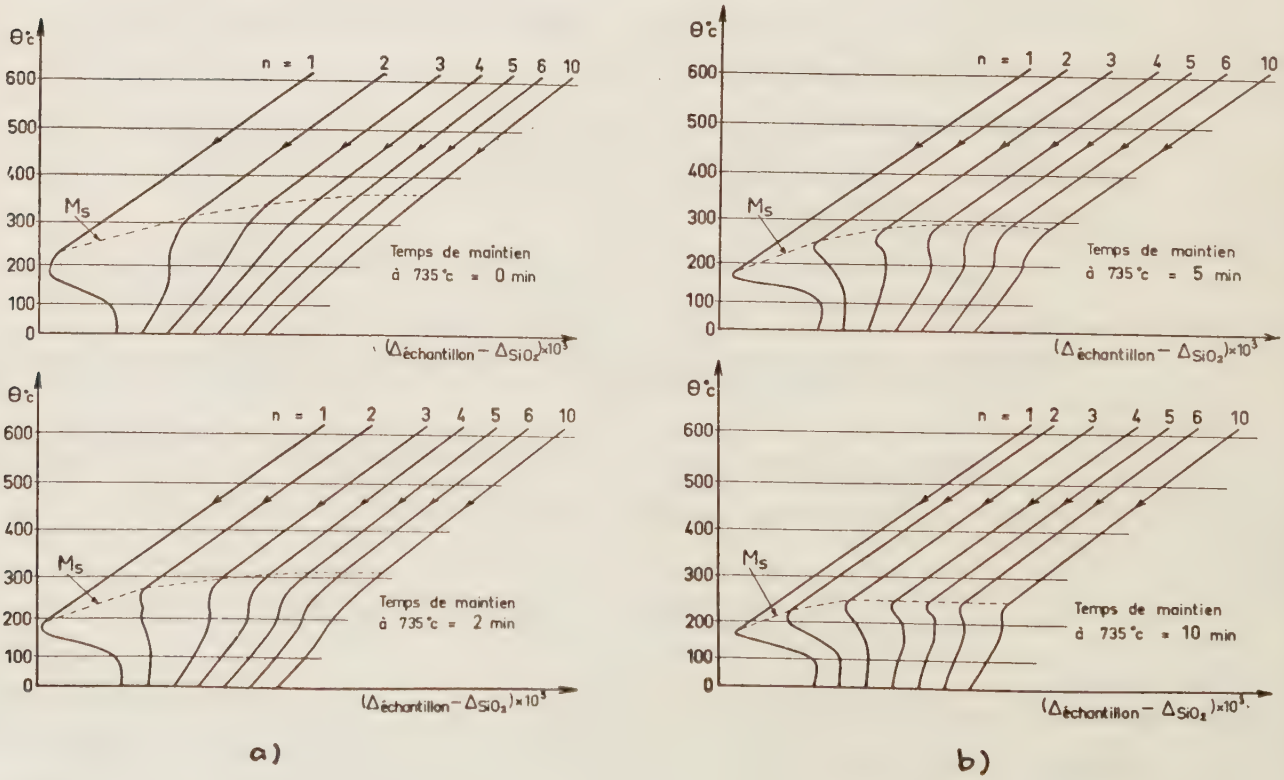


FIGURE 68 - Influence du temps de maintien à la température de cyclage (735° sur les courbes dilatométriques enregistrées au refroidissement

le plus court possible ($<$ 2 sec.)

En fonction du nombre croissant de cycles, nous observons les faits suivants :

- d'une part, les amplitudes des anomalies dimensionnelles associées aux transformations austénitique (martensite → austénite) et martensitique (austénite → martensite) diminuent, puis se stabilisent ; les pentes des courbes de chauffage évoluent dans le sens d'un accroissement des coefficients de dilatation jusqu'à atteindre une valeur maximale qui demeure ensuite constante.

- d'autre part, la température de M_s augmente, et tend vers une limite ; parallèlement la température de A_s diminue et tend vers une autre limite.

III.4.2.2.- Influence de la température de cyclage (fig. 67 a, b)

Sur la figure 67 a, b, nous avons seulement représenté l'évolution des courbes de refroidissement obtenues après un temps de maintien à la température de cyclage aussi court que possible (en effet, l'évolution au chauffage est similaire à celle montrée dans la partie supérieure de la figure 66).

Lorsque la température de cyclage s'élève, les phénomènes précédemment décrits sont de moins en moins accusés. Finalement, dans le cas des essais effectués à température maximale de 900°C, les anomalies dimensionnelles associées à la transformation martensitique restent alors pratiquement identiques ; la température de M_s, quoique légèrement supérieure à celle d'un échantillon homogénéisé, n'augmente pratiquement plus en fonction du nombre de cycles effectués.

III.4.2.3.- Influence du temps de maintien à la température de cyclage (fig. 68 a, b)

Le temps de maintien à la température de cyclage a été maintenu constant pour tous les cycles d'un même type d'essais. Afin que le chauffage s'effectue toujours à la vitesse moyenne de 600°C.min^{-1},

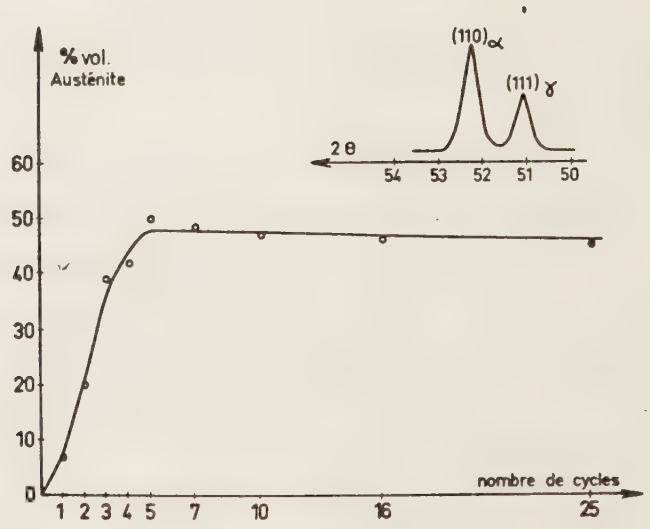


FIGURE 69 - Quantité d'austénite retenue à température ambiante en fonction du nombre de cycles (cyclage thermique entre 0 et 735°C sans maintien à la température de cyclage)

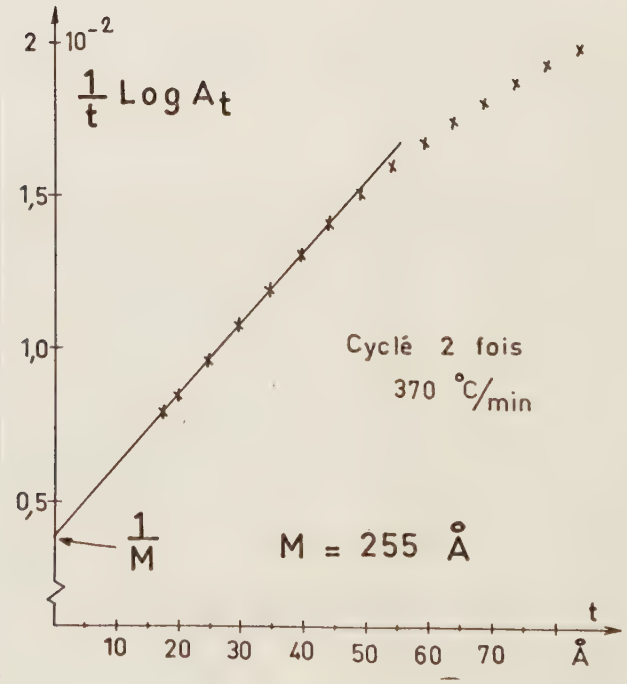


FIGURE 70 - Obtention de M et de $\langle \varepsilon^2 \rangle$ à partir de la courbe $\frac{1}{t} \text{Log } A_t = -\frac{1}{M} - 2\pi^2 s^2 \langle \varepsilon_t^2 \rangle t$

l'échantillon est d'abord introduit dans un four porté à 900°C ; dès que la température de cyclage choisie est atteinte (θ_c = 735°C dans le cas de la fig. 68 a, b), l'échantillon est brusquement transféré dans un deuxième four de température égale à celle de cyclage choisie.

Comme dans le cas de la figure 67, nous n'avons représenté sur la figure 68, que l'évolution des courbes de refroidissement. Nous constatons que l'évolution des courbes dilatométriques, c'est-à-dire :

- modification des températures de M_s et A_s,
- modification des amplitudes des transformations austénitique et martensitique

est, pour un même nombre de cycles et une même température de cyclage, de moins en moins importante au fur et à mesure que croît le temps de maintien à la température de cyclage.

III.4.2.4.- Rétention d'austénite à la température ambiante

Si nous considérons l'allure des courbes dilatométriques, cette rétention est matérialisée par la diminution simultanée des amplitudes des anomalies dimensionnelles, aussi bien à la chauffe qu'au refroidissement, et par la variation de la pente moyenne des courbes de chauffe successives (le coefficient de dilatation de l'austénite étant supérieur à celui de la ferrite).

Une étude radiocristallographique confirme également ce fait. La phase martensitique est de structure cubique centrée (a = 2,875 Å) et la phase austénitique de structure C.F.C. (a = 3,595 Å). A partir de la mesure du rapport des surfaces des premiers pics de diffraction - (110) pour la phase C.C., (111) pour la phase C.F.C. - nous avons estimé le pourcentage relatif des deux phases en présence, en fonction du nombre croissant de cycles. Les résultats, reportés sur la figure 69, montrent que la quantité d'austénite retenue augmente rapidement jusqu'au 5ème cycle, puis se stabilise à une valeur d'environ 45 % en volume.

Des courbes semblables ont été tracées par J. P. THEVENIN et al. (96) pour différentes températures de cyclage supérieures à A_f.

La même allure - croissance jusqu'à une valeur limite - a été obtenue dans chaque cas ; mais la quantité de γ retenue est maximale pour une température de cyclage voisine de A_f sans maintien à cette température, c'est-à-dire dans le cas où, comme nous l'avons constaté, l'évolution des températures de M_s et A_s est aussi la plus importante.

III.4.2.5.- Discussion

Nous remarquons donc que les phénomènes mis en évidence au cours d'un seul cycle à vitesse rapide (§ III.3.3.) sont ici amplifiés lors de cycles cumulés. En fonction d'un nombre croissant de cycles, nous constatons principalement :

- une rétention d'austénite importante ($\simeq$ 50 % vol)
- une augmentation de M_s et une diminution de A_s qui peuvent respectivement augmenter de 200°C et diminuer de 150°C.

Comme dans le cas de l'étude de la transformation $M \longrightarrow \gamma$ au cours d'un simple cycle deux hypothèses peuvent être envisagées :

- la première (85) suppose que l'alliage contient deux types d'austénite dont l'une est stabilisée parce qu'elle est enrichie en éléments d'addition (nickel et le molybdène), qui abaissent le point M_s en-dessous de la température ambiante, l'autre appauvrie présente des points M_s et A_s respectivement supérieur et inférieur aux points M_{so} et A_{so}. Rappelons qu'il a été montré en effet par C. SERVANT (§ I.1.2.1b), (étude du diagramme métastable d'alliages ternaires Fe - Ni - Mo), que les températures de M_s et A_s dépendaient de la teneur en éléments d'addition. Cette évolution de composition, dans le cas du cyclage, sous-entend l'intervention d'un mécanisme de diffusion, dans les conditions opératoires précitées.

- la deuxième (96) suppose que la composition de la phase austénitique n'est pas modifiée et que cette dernière est stabilisée à la température ambiante du fait des contraintes accumulées au cours des transformations successives $M \longrightarrow \gamma$ et $\gamma \longrightarrow M$ qui s'effectueraient toutes deux par un mécanisme de cisaillement. Les températures M_s et A_s peuvent évoluer en raison de la présence de contraintes retardant ou

favorisant selon le cas les transformations structurales. Cette hypothèse ne serait donc valable que pour des vitesses de chauffage supérieures à la vitesse critique déterminée au § III.3.3.3. ($20°C.s^{-1}$ environ).

Nous nous sommes tout d'abord placés dans le cas de la seconde hypothèse et nous avons cherché à mesurer l'état de distorsion du matériau au cours du cyclage en analysant l'évolution des profils des raies de diffraction X.

III.4.3.- Analyse des profils de diffraction X

III.4.3.1.- Introduction

L'étude a été effectuée pour deux vitesses de chauffage : $370°C.min^{-1}$ et $1320°C.min^{-1}$ qui sont, la première nettement inférieure à la vitesse critique de $20°C.s^{-1}$, la deuxième proche de cette valeur. La température maximale de cyclage a été dans tous les cas de 735°C et le temps de maintien à cette température a été le plus court possible (< 2 secondes).

La méthode employée a consisté en la mesure de la racine carrée de la moyenne quadratique des distorsions du réseau $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ et de la taille M des domaines cohérents ; cette étude a été basée sur l'analyse de la forme du profil d'une réflexion $\{hkl\}$ obtenue par diffraction des rayons X, et de son évolution en fonction du nombre de cycles imposés au matériau.

III.4.3.2.- Taille des domaines cohérents et distorsion du réseau

D'une façon générale, la mesure des tailles des domaines cohérents et des distorsions de réseau a été développée par WARREN et AVERBACH (110, 111) ; une synthèse de leurs travaux a été publiée par WARREN (112). Cependant, la méthode ainsi décrite est inapplicable dans notre étude puisqu'elle demande 2, ou mieux 3, ordres de réflexion d'un même pic. Pour s'abstraire de cette sujétion, une méthode s'appuyant sur l'étude d'un profil correspondant à une seule réflexion a été proposée par PINES (113), PINES et SIRENKO (114). Cependant, la formulation que nous avons employée a été celle déjà utilisée par ROFES-VERNIS (115) et dont les bases sont exposées par GUINIER (116).

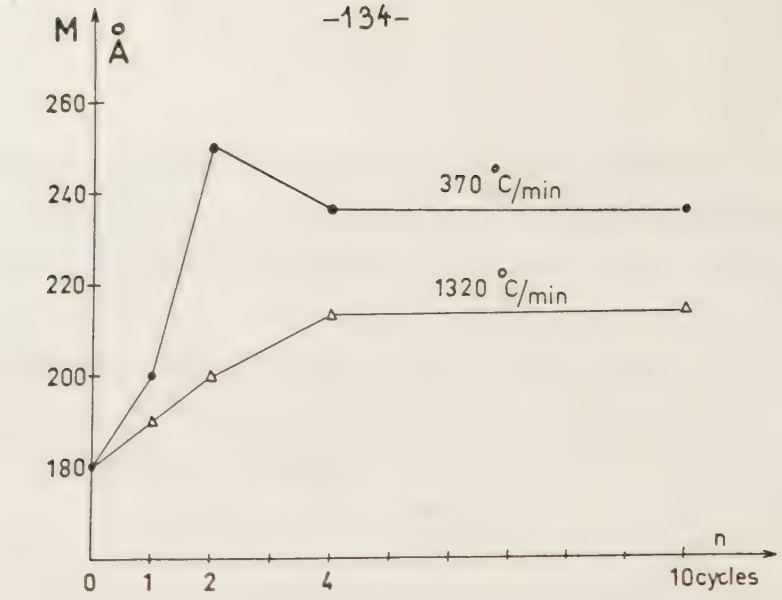


FIGURE 71 - Evolution de la taille des domaines cohérents en fonction du nombre de cycles

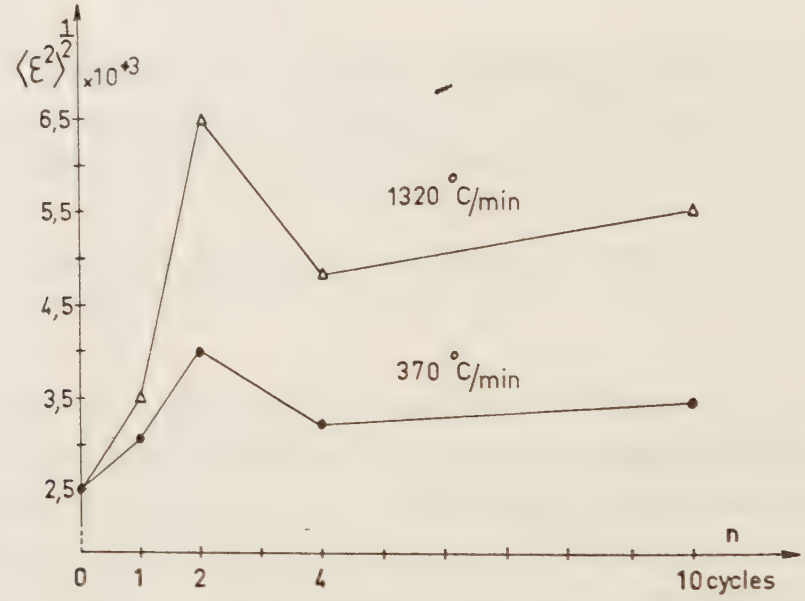


FIGURE 72 - Evolution de la moyenne quadratique des distorsions en fonction du nombre de cycles

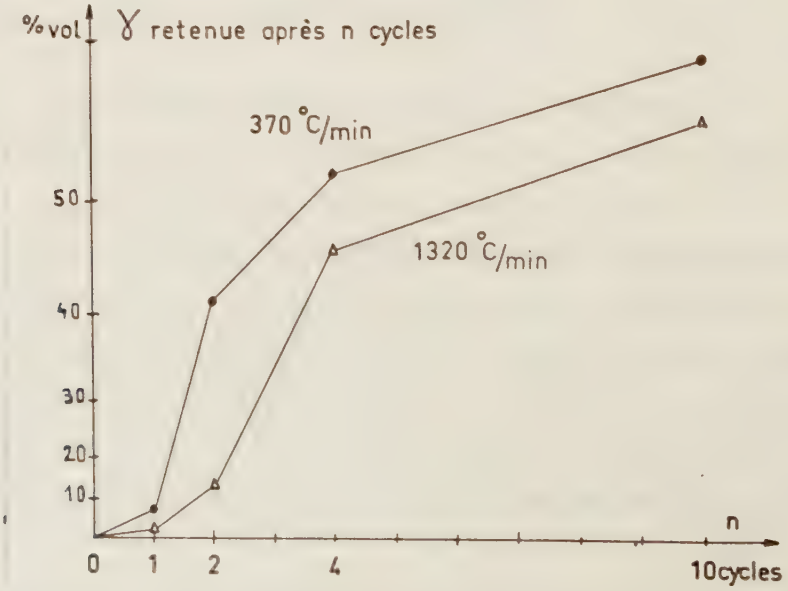


FIGURE 73 - Pourcentage en volume de la quantité d'austénite retenue à la température ambiante en fonction du nombre de cycle

La méthode repose sur l'étude des coefficients des termes en cosinus A (t) résultant de la décomposition en série de Fourier du profil corrigé. Un développement permet d'arriver à :

$$\frac{1}{t} \text{Log } A(t) = -\frac{1}{M} - 2\pi^2 s^2 \langle \varepsilon^2 \rangle t$$

t = n . c avec n = ordre du coefficient de Fourier
c = hauteur de la maille dans la direction considérée

M = taille de domaine cohérent
$\langle \varepsilon^2 \rangle$ = moyenne quadratique de la distorsion

En portant $\frac{1}{t}$ Log A (t) en fonction de t et en extrapolant vers t = 0, on obtient la valeur de M (fig. 70). La pente de la droite permet d'obtenir la valeur moyenne de la distorsion $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$. Ceci suppose que la déformation des domaines cohérents est homogène, alors qu'en fait, il existe une variation de $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ en fonction de t (113). Mais cette valeur moyenne est caractéristique de l'état de distorsion du réseau que nous cherchons à déterminer. Les coefficients A (t) expérimentaux ont été corrigés de l'effet de crochet ("hook effect") dû au fait que la sommation est finie et que le coefficient A_o est très sensible aux ailes du profil. Cet effet est signalé par BERTAUT (117) et WARREN (112).

Il faut bien remarquer qu'en appliquant la méthode à une seule réflexion et compte tenu des diverses corrections nécessaires, les résultats sont entâchés d'une erreur importante difficilement chiffrable, même en prenant les plus grandes précautions expérimentales. Cependant, si les résultats ne sont pas quantitativement exacts, la comparaison entre les valeurs obtenues garde toute sa signification du fait que le dépouillement des résultats expérimentaux a toujours été effectué dans les mêmes conditions.

III.4.3.3.- Résultats

La figure 71 représente l'évolution de la taille des domaines cohérents. Pour une vitesse de cyclage égale à 1320°C.min^{-1}, cette taille augmente régulièrement jusqu'au 4ème cycle puis reste stable. Lorsque la vitesse de cyclage est réduite (370°C.min^{-1}), la courbe M = f(n)

passe par un maximum pour le deuxième cycle, pour ensuite tendre vers une valeur limite légèrement plus faible que celle du maximum. Mais au terme de chaque cycle, la taille des domaines cohérents reste toujours plus grande dans le cas de la vitesse de cyclage la plus faible.

La figure 72 représente l'évolution de la valeur moyenne des distorsions du réseau dans les deux cas considérés. Pour la vitesse de chauffage de 370°C.min^{-1}, on observe que la valeur de la distorsion est maximale pour le 2ème cycle (4.10^{-3}), puis que cette valeur s'abaisse pour rester stable à partir du 4ème cycle. Pour la vitesse de chauffage de 1320°C.min^{-1} les valeurs de $<\varepsilon^2>^{\frac{1}{2}}$ obtenues sont beaucoup plus importantes que dans le cas précédent ; là encore le maximum est atteint pour le deuxième cycle ($6{,}5.10^{-3}$) tandis que nous observons une baisse sensible jusqu'au 4ème cycle. Même si la valeur obtenue pour le 10ème cycle semble traduire une nouvelle croissance, elle reste toutefois nettement inférieure à celle du maximum déterminée après le 2ème cycle.

La figure 73 représente le pourcentage volumique d'austénite retenue à la température ambiante après n cycles. Les valeurs indiquées ont été déterminées à partir du rapport des surfaces des premiers pics de diffraction, soit - (110)C.C. et (111) C.F.C. - On remarque que la teneur en austénite des échantillons croît pour les deux vitesses en fonction du nombre de cycles ; toutefois cette croissance est plus notable dans le cas où la vitesse est la plus lente tandis que la quantité retenue est toujours moindre pour la vitesse la plus rapide.

III.4.3.4.- Discussion

Une première remarque peut être faite en comparant les figures 71 et 72. Dans le cas de la vitesse de 370°C.min^{-1}, les évolutions respectives de la taille des domaines cohérents et de la distorsion sont similaires : par exemple, à la distorsion maximale correspond une taille maximale. Pour la vitesse de 1320°C.min^{-1}, bien que M ne passe pas par une valeur maximale comme c'est le cas pour $<\varepsilon^2>^{\frac{1}{2}}$, on constate cependant que les variations de ces deux facteurs (M et $<\varepsilon^2>^{\frac{1}{2}}$) ont même allure.

Ainsi, au bout de 10 cycles et pour les deux vitesses considérées,

la taille et la distorsion sont plus grandes que dans l'état de départ. Cette évolution parallèle peut surprendre, puisque l'on s'attendrait plutôt à obtenir une taille de domaine d'autant plus petite que la distorsion est plus grande : ce comportement classique a été par exemple décrit dans l'étude de EVANS et BUENNEKE (118), relative à un acier trempé puis revenu pour obtenir différentes duretés. Cependant, une évolution parallèle des tailles et des distorsions a été observée par ROFES-VERNIS (115) dans une étude sur la martensite après traitement thermomécanique à haute température de l'acier 30 NC 11 ; cet auteur a montré en particulier que M et $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ commencent par croître parallèlement en fonction de la déformation à chaud, puis diminuent simultanément. Dans le cas de la présente étude, on sait que la martensite massive de départ possède une structure très perturbée. D'autre part, une restauration de cette structure avec élimination d'une partie des défauts (devant donc entraîner une taille de domaine cohérent plus grande), a été mise en évidence, par microscopie électronique, thermomagnétométrie, dilatométrie (7), au cours d'un simple revenu à 300°C.h^{-1} jusqu'à 500°C. Dans le cas de cyclages thermiques, la vitesse de chauffage est nettement plus rapide, mais la température maximale atteinte plus élevée (735°C) ; nous sommes donc amenés à supposer qu'il se produit une certaine élimination des défauts et une augmentation parallèle de la taille des domaines cohérents. Ceci semble d'autant plus plausible que c'est pour la vitesse la plus lente, donc pour un temps de revenu équivalent plus long, que la taille des domaines cohérents est la plus grande.

L'évolution de la distorsion (Fig. 72) est conforme à ce que l'on pouvait attendre, en ce sens que cette distorsion augmente au cours du cyclage, et que le niveau moyen de la distorsion pour la vitesse de 1320°C.min^{-1} est supérieur à celui correspondant à la vitesse de 370°C.min^{-1}. En effet, les distorsions introduites dans le réseau, par les transformations successives M $\rightleftarrows$ γ, du fait de la différence des volumes spécifiques des deux phases en présence (martensitique et austénitique), sont d'autant plus importantes que la vitesse de chauffage est plus rapide, car les contraintes ainsi créées ont d'autant moins la possibilité de se relaxer. Le fait que les courbes $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = f(n)$ présentent un maximum est à relier à la présence d'une quantité d'austénite retenue suffisante pour

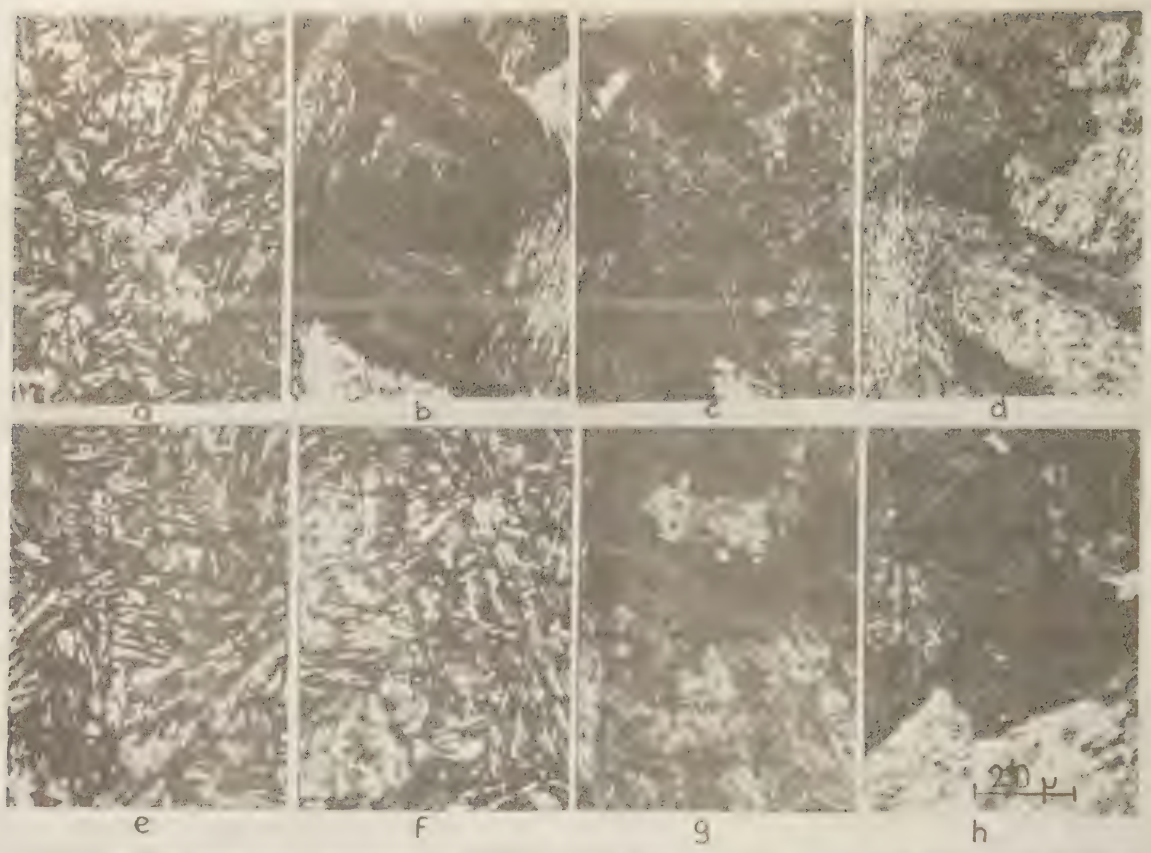


FIGURE 74 - Micrographie optique : évolution de la structure en fonction du nombre de cycles.
a, b, c, d : échantillons cyclés 1, 2, 4, 10 fois à 370°C min^{-1}
e, f, g, h : " " à 1320°C min^{-1}

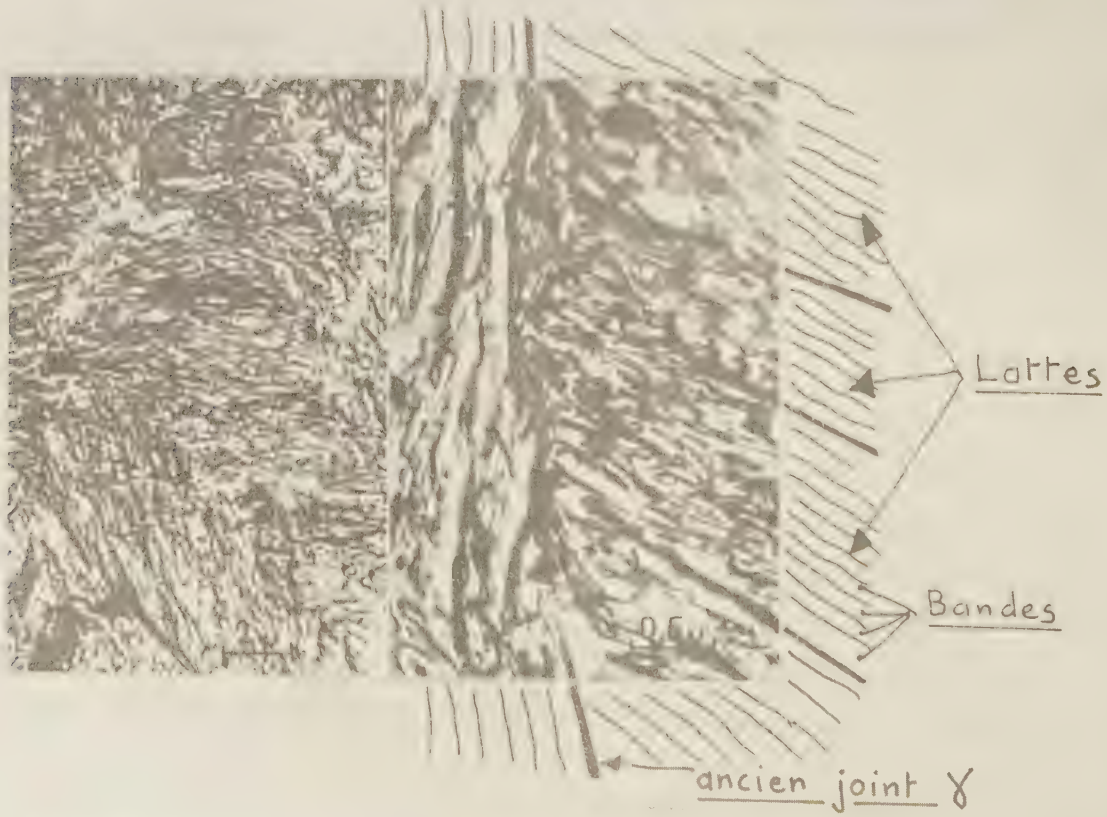


FIGURE 75 - Micrographie électronique par réplique directe au carbone acier maraging cyclé 7 fois

permettre lors des cycles suivants la relaxation de ces contraintes au sein de cette phase C.F.C. plus molle que la martensite.

Si l'on considère maintenant les figure 72 et 73, nous remarquons que le maximum de distorsion ne correspond pas au maximum de la quantité d'austénite retenue en fonction du nombre de cycles et que, de plus, au niveau moyen de distorsion le plus élevé (1320°C.min^{-1}) correspond une quantité d'austénite retenue moindre. Les contraintes accumulées au cours du cyclage thermique ne peuvent donc pas, pour les deux vitesses étudiées, expliquer à elles seules la rétention de l'austénite.

III.4.4.- Structure micrographique après cyclage

III.4.4.1.- Examens par micrographie optique

Les micrographies ont été effectuées sur les échantillons étudiés en analyse radiocristallographique (§ III.4.3.).

Sur la figure 74, sont représentées les structures obtenues pour les deux vitesses de cyclage et pour les 1, 2, 4, 10ème cycles étudiés.

Avant cyclage, la structure est celle de la martensite en lattes classique . Après cyclage, on s'aperçoit que l'on peut classer les structures obtenues en deux catégories ne dépendant que de la quantité d'austénite retenue à l'ambiante. En-dessous de 10 % (370°C.min^{-1}, 1 cycle ; 1320°C.min^{-1} , 1, 2 cycles), les joints des blocs de la martensite deviennent plus réactifs et sont de ce fait très marqués. Au-dessus de 25 % (370°C.min^{-1} , 2, 4, 10 cycles ; 1320°C.min^{-1} , 4, 10 cycles), il se produit une fine subdivision des blocs qui deviennent difficilement résolubles : la structure semble composée de bandes alternées. Le phénomène est d'autant plus marqué que la vitesse de cyclage est plus lente.

La microscopie optique n'est pas révélatrice de la structure à fine échelle des échantillons cyclés et surtout ne permet pas de différencier clairement les évolutions mises respectivement en jeu avec les deux vitesses de cyclage. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que des traitements isothermes effectués en-dessous de A_s (par exemple 100 h à 590°C, conduisant à une rétention de près de 40 % d'austénite)

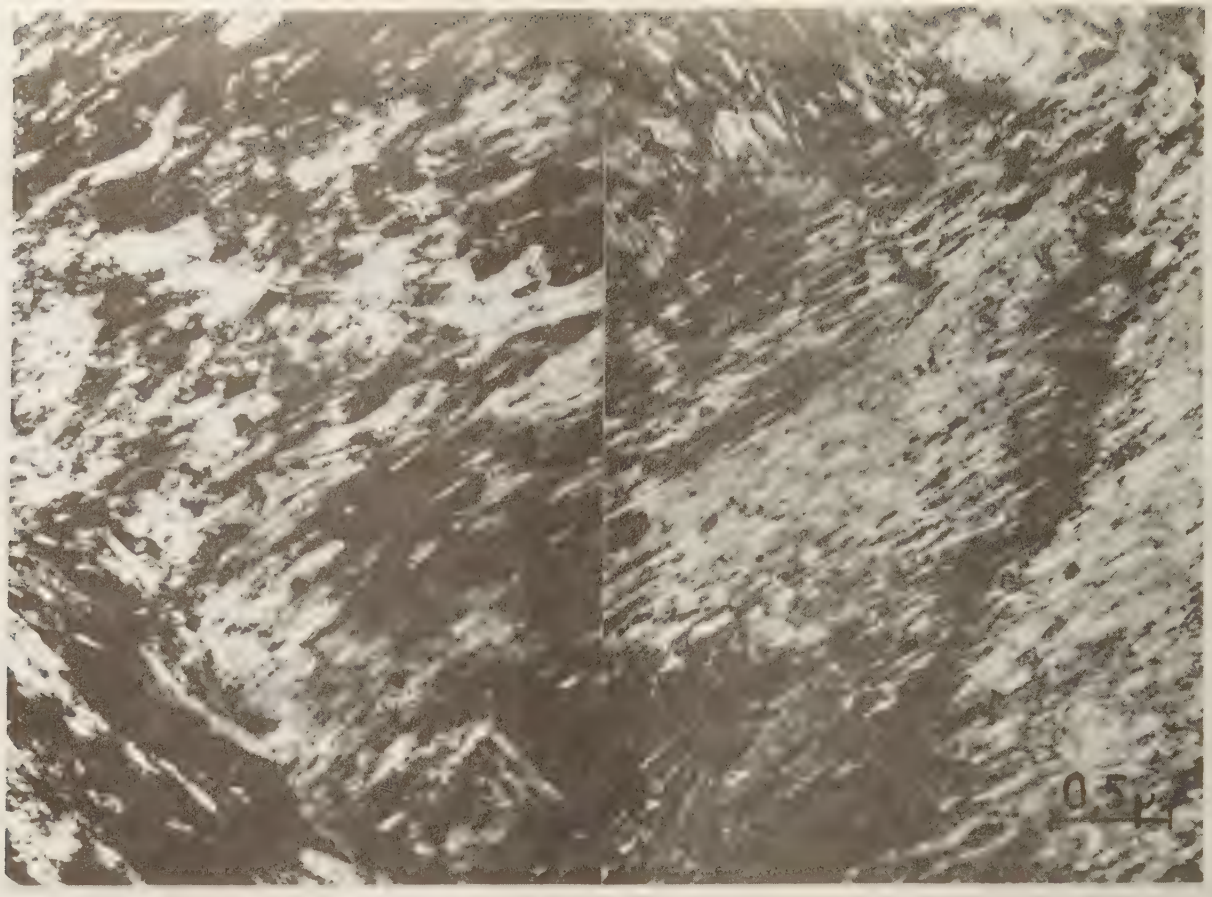


FIGURE 76 - Micrographie électronique sur lame mince : acier maraging cyclé 7 fois (grandissement moyen)

Fig. 77

Fig. 78

FIGURE 77 - Micrographie électronique sur lame mince : acier maraging cylé 7 fois (fort grandissement)

FIGURE 78 - Micrographie électronique sur lame mince : structure, observée en de rares occasions, de l'acier maraging cyclé 7 fois

(fig. 30), ont révélé une structure en microscopie optique d'aspect similaire à celle des échantillons cyclés 10 fois dans les conditions précitées. Dès que l'on dépasse un certain pourcentage d'austénite retenue à l'ambiante ($\simeq$ 25 %), il semble donc que la structure micrographique subit le même type d'évolution quel que soit le mode de traitement ayant donné lieu à la rétention de cette austénite.

III.4.4.2.- Examens au microscope électronique

La fine subdivision mise en évidence par la micrographie optique est plus manifeste par examen sur réplique : la figure 75 en particulier montre plusieurs lattes parallèles butant sur un ancien joint de grain γ . Ces lattes sont elles-mêmes constituées de bandes dont la direction commune est sensiblement parallèle à l'axe longitudinal des lattes.

Mais cependant, la méthode la plus adaptée pour étudier cette structure complexe se révèle être la microscopie par transmission sur lames minces. En raison des conditions d'obtention des lames minces, les vitesses de cyclage ont été pour la vitesse lente de 300 et 600°C.min^{-1}, et de 1800°C.min^{-1} pour la vitesse rapide (cf. § I.2.3.2.). La vitesse rapide est donc supérieure à la vitesse critique de 20°C.s^{-1} précédemment déterminée.

a) Vitesse de cyclage de 30°C.s^{-1} (1800°C.min^{-1})

La figure 76 montre un exemple de la structure obtenue (photographiée à un grandissement moyen) : cette figure confirme que la structure est entièrement divisée en fines bandes allongées et parallèles entre elles. A plus fort grandissement (figure 77), nous pouvons voir que ces bandes présentent des contours perturbés, ce fait étant probablement lié - comme dans le cas des lattes - aux déformations qui accompagnent les transformations M $\rightleftharpoons$ γ successivement imposées. La structure, après cyclage, peut parfois être assez différente de la structure en bandes : la figure 78 en montre un exemple ; cette morphologie bouleversée comportant une plus forte densité de dislocations n'a été rencontrée qu'en de rares occasions et n'est pas représentative d'une structure cyclée.

Dans le cas général d'une structure cyclée type, la largeur des

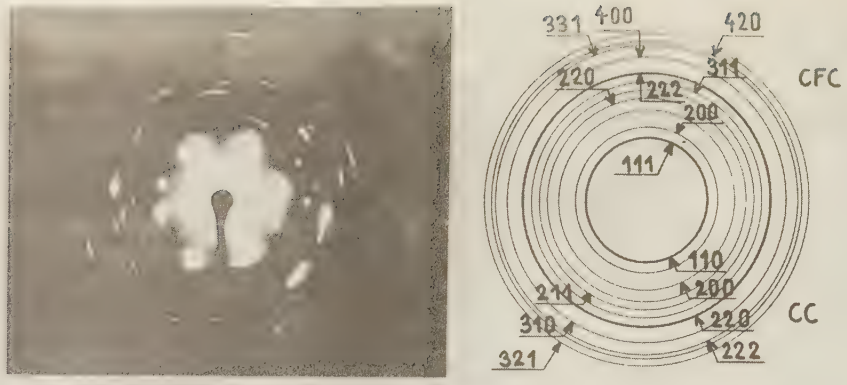


FIGURE 79 - Diffraction électronique montrant la présence d'austénite à l'ambiante.

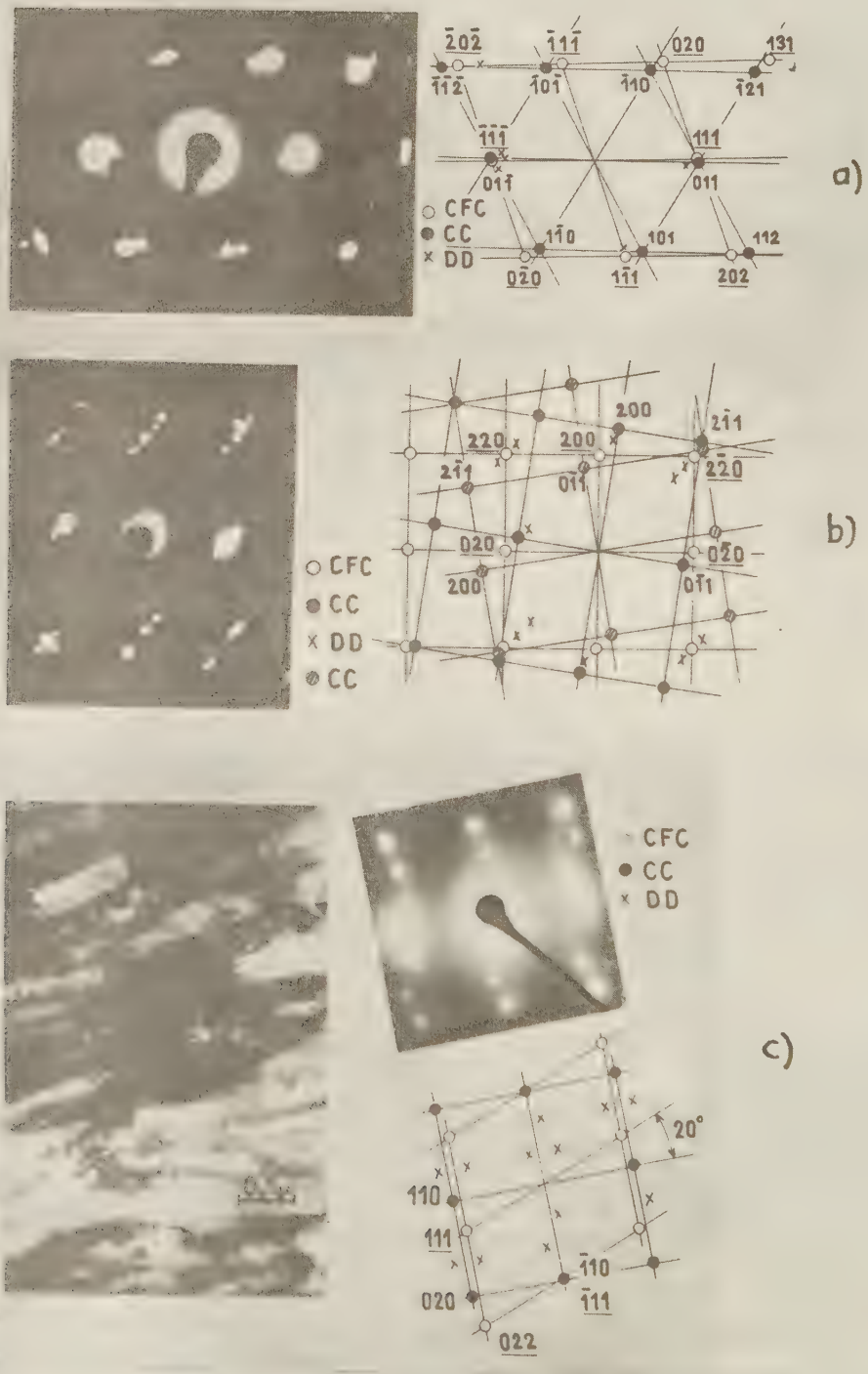


FIGURE 80 - Diffraction électonique (acier maraging cyclé 10 fois) : relat d'orientation entre l'austénite retenue et la martensite
a) voisine de KS
b) et c) voisine de NW

bandes observées peut varier de 200 à 700 Å, avec une répartition dont le maximum est situé vers 300 - 400 Å : il existe donc un rapport de l'ordre de 10 à 20 entre la largeur de ces fines bandes et celle des lattes de la martensite classique. Enfin, la longueur de ces fines bandes s'échelonne de 0,1 à 1 μ . Remarquons que la comparaison des mesures effectuées sur les répliques et sur les lames minces permet de dire que les sous-structures observées par ces deux méthodes sont bien identiques.

La diffraction électronique révèle la présence simultanée de deux phases, l'une C.F.C. et l'autre C.C. Ainsi, le diagramme de la figure 79, réalisé à l'aide d'un gros diaphragme, comporte des taches situées sur des cercles correspondant à toutes les réflexions possibles associées respectivement à ces deux phases. Les calculs effectués à partir des cercles ainsi tracés permettent d'obtenir 3,60 Å et 2,87 Å comme paramètres respectifs des phases C.F.C . et C.C..Ces valeurs sont en accord avec celles plus précises précédemment obtenues (§ III.4.2.4.) par diffractométrie X, qui avaient permis de prouver qu'une phase austénitique était retenue à température ambiante après cyclage thermique cumulatif.

Le fait d'obtenir, pour l'une et l'autre phase (étroitement imbriquées), des cercles discontinus montre qu'une relation d'orientation entre ces deux phases est possible. Par ailleurs, l'étude des différents clichés de diffraction enregistrés à l'aide d'un diaphragme de diamètre beaucoup plus petit montre que l'on observe, entre les deux phases, soit la relation d'orientation de KURDJUMOV-SACHS (figure 80 a), soit celle de NISHIYAMA-WASSERMANN (figures 80 b et 80 c). Rappelons que les relations de K-S et de N-W sont définies respectivement par les orientations relatives suivantes :

$$\text{K-S} : (011)_{CC} \;//\; (111)_{CFC} \quad \text{et} \quad [1\bar{1}1]_{CC} \;//\; [10\bar{1}]_{CFC}$$

$$\text{N-W} : (\bar{1}10)_{CC} \;//\; (\bar{1}11)_{CFC} \quad \text{et} \quad [001]_{CC} \;//\; [0\bar{1}1]_{CFC}$$

Ces orientations KS et NW sont en fait très voisines puisqu'elles correspondent à une désorientation relative faible de 5° 16'. Il est donc difficile, en diffraction électronique, de les différencier. Cependant, sur 18 clichés exploitables, 13 étaient voisins de la relation NW,

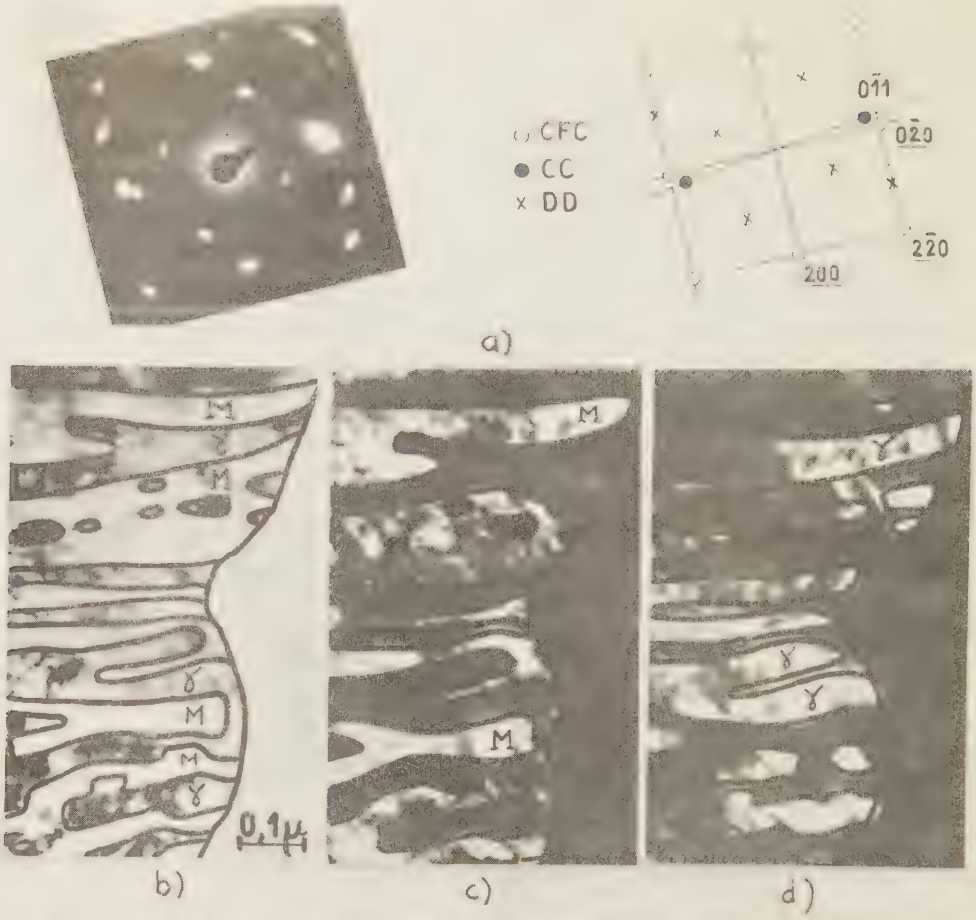


FIGURE 81 - Micrographie électonique sur lame mince : acier maraging cyclé 10 fois :
a) diagramme de diffraction
b) image en fond clair
c) fond noir à partir de la tache (0$\bar{1}$1) cc
d) fond noir à partir de la tache (02$\bar{2}$0) c2c

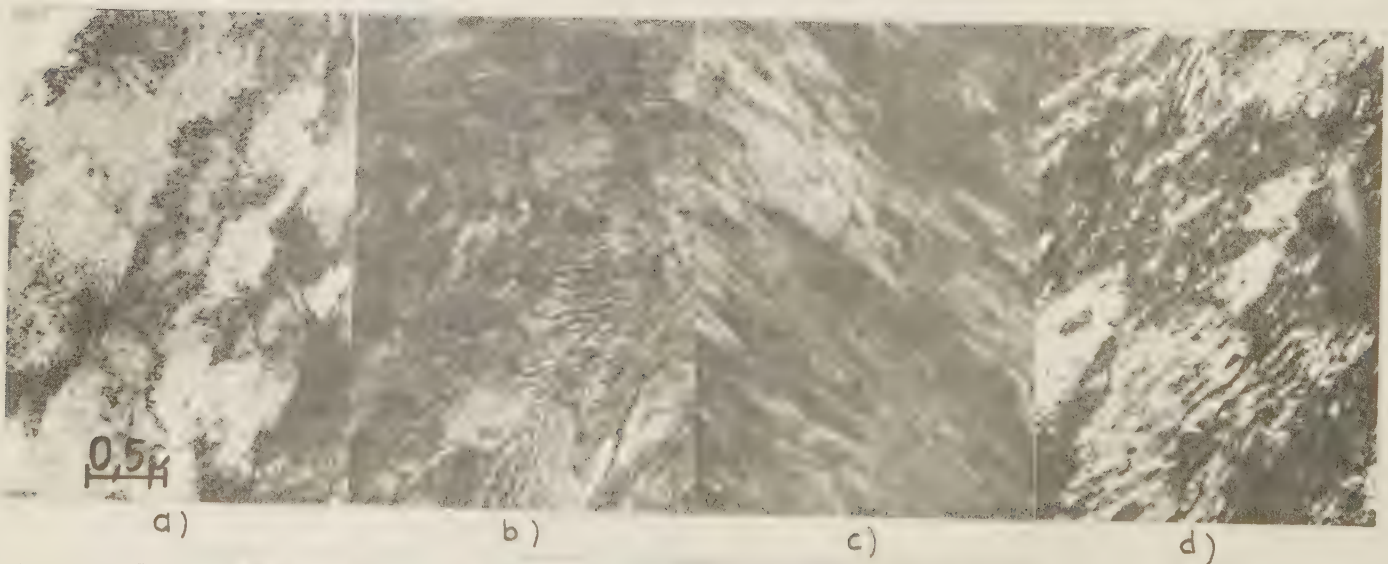


FIGURE 82 - Micrographie électonique sur lame mince : évolution de la structure en fonction du nombre de cycles :
a) 1 cycle,
b) 2 cycles,
c) 3 cycles,
d) 5 cycles à 1800°C min^{-1} entre 20 et 735°C

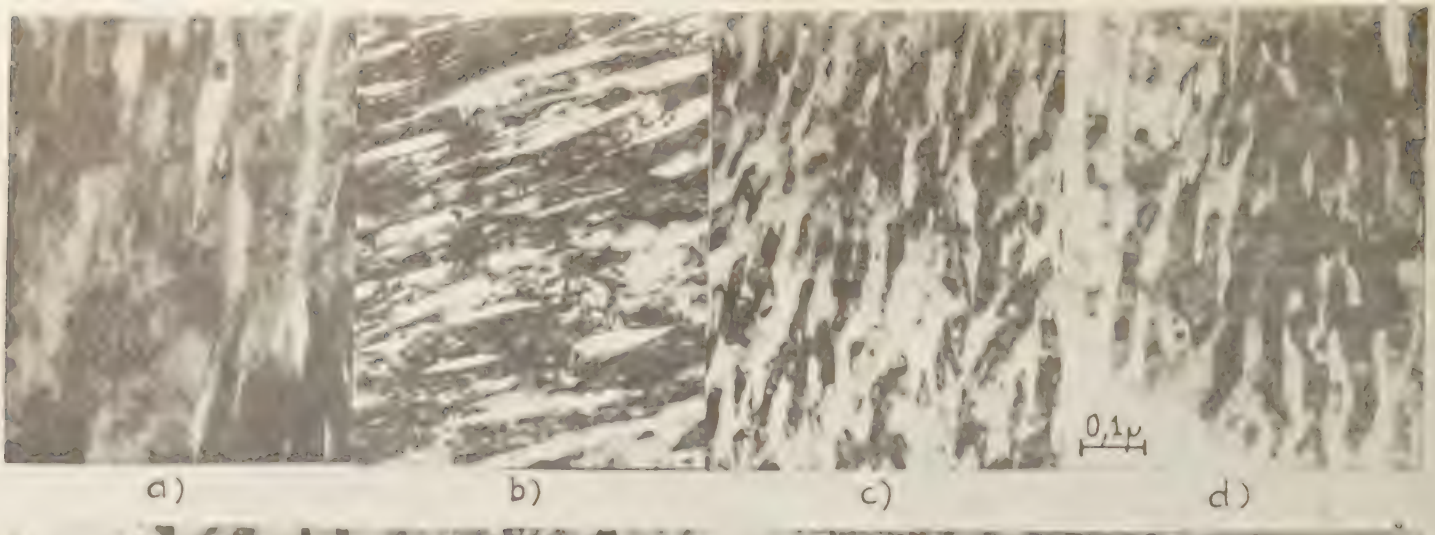
5 seulement se rapprochaient de la relation KS. Les différents clichés obtenus ont été dépouillés à l'aide des projections stéréographiques publiées par K.W. ANDREWS et col. (119). Il faut remarquer que de nombreuses taches de multiple diffraction (repérées DD) apparaissent ; elles proviennent des réflexions multiples dues à la complexité de la structure, comme l'a déjà montré G. THOMAS (120) dans le cas d'un alliage Fe-20 Ni-23 Co-0,2 Ti. Cette multiple diffraction a d'autant plus de chances de se produire qu'il est impossible, avec le plus petit diaphragme (d $\simeq$ 10 μ) de diffraction utilisé, d'isoler deux fines bandes pour déterminer leur orientation relative, en raison même de leur trop faible épaisseur.

Cependant, pour toutes les bandes prises en compte dans un seul cliché de diffraction électronique, nous observons qu'une seule orientation, respectivement pour la phase C.C. et pour la phase C.F.C. Ceci permet de dire que les diverses bandes de martensite et d'austénite résultant du cyclage d'une latte, ou d'un bloc de lattes faiblement désorientées entre elles, conservent respectivement les mêmes orientations relatives.

La technique du fond noir permet de révéler séparément les bandes à structure C.C. et celles à structure C.F.C. Par exemple, le cliché de diffraction de la figure 81 a, correspondant à la microstructure de la figure 81 b, met en évidence les taches correspondant aux deux phases ; en opérant en fond noir et en se servant successivement des taches $(0\bar{2}0)_\gamma$ et $(0\bar{1}1)_M$, les bandes correspondant à ces réflexions apparaissent en clair respectivement sur les figures 81 c et 81 d. Remarquons que ces bandes sont "complémentaires", c'est-à-dire qu'après 10 cycles cumulés, la structure est constituée de bandes alternées des phases C.C. et C.F.C..

Le plan d'interface séparant ces bandes a été indicé comme étant un plan de la famille $\{110\}_M$, c'est-à-dire le même que celui des lattes définies précédemment par l'observation en microscopie électronique de la structure martensitique.

L'évolution progressive de la structure en fonction du nombre de cycles imposés est représentée sur la figure 82. Au terme du premier cycle (fig. 82 a), subsiste encore la structure martensitique classique de départ ; dès le 2ème cycle (fig. 82 b), il se produit une fine division,



a) b) c) d)

e) f)

FIGURE 83 - Micrographie électronique sur lames minces :
a, b, c, d) échantillons cyclés 8 fois à 1800°C min^{-1} entre 20 et 755°C
e, f) échantillons cyclés 7 fois à 600°C min^{-1} entre 20°C et 755°C

a) b) c) d)

FIGURE 84 - Micrographie électronique sur lame mince :
a, b, c) échantillons cyclés 1, 2, 3 fois à 300°C min^{-1} entre 20 et 755°C
d) échantillon cyclé 7 fois à 600°C min^{-1} entre 20 et 755°C

qui devient de plus en plus accusée (fig. 82 c), en fonction du nombre croissant de cycles. Dès le 5ème cycle (fig. 82 d), la structure en bandes alternées est clairement instaurée et elle n'évolue ensuite que très peu en fonction des cycles ultérieurs (fig. 76). Or, il a été établi (§III.4.2.4.) que la quantité d'austénite retenue croissait en fonction du nombre de cycles subis, mais qu'elle tendait en fait vers une limite : ce fait est donc confirmé directement lorsque l'on suit parallèlement l'évolution de la structure sur lame mince. Nous pouvons encore préciser que si la structure n'est pas sensiblement modifiée au terme du premier cycle, c'est qu'une proportion très faible d'austénite (< 5 % par diffractométrie X) est seulement retenue.

Remarquons également que la densité de dislocations semble plus faible que dans le cas de la martensite de départ. Ce fait confirme donc que la taille des domaines cohérents peut augmenter, même dans le cas de la vitesse de 1320°C.min^{-1}.

b) Vitesse de cyclage inférieure à 1000°C.min^{-1}

La figure 83 permet de comparer l'effet du cyclage thermique sur la structure de l'acier maraging pour deux vitesses de chauffage situées de part et d'autre de la vitesse critique de 20°C.s^{-1} : les figures 83 a $\longrightarrow$ 83 d mettent en évidence la structure décrite précédemment par cyclage à 30°C.s^{-1}, tandis que les figures 83 e et f représentent deux structures caractéristiques observées après cyclage à 600°C.min^{-1}. Nous constatons alors que la structure est sensiblement différente de celle obtenue dans le cas des cyclages opérés à grande vitesse (30°C.s^{-1}). Sur la figure 83 e, la structure consiste encore en bandes alternées de phase C.C. et de phase C.F.C. (les bandes étroites et sombres correspondant à l'austénite) ; mais , la largeur des bandes de phase C.C. est de 0,1 à 0,3 μ , tandis que celle des bandes de phase C.F.C. est de 500 Å en moyenne (en certains endroits cette dimension peut même atteindre 0,1μ): dans ce cas, l'austénite semble se former aux frontières des lattes de la martensite. Par contre, dans le cas des vitesses de cyclage de l'ordre de 30°C.s^{-1}, au vu de la faible dimension des bandes de phase C.C. et de phase C.F.C. ($\simeq$ 300 Å), il est impossible que l'austénite retenue soit uniquement formée aux frontières des lattes

($\simeq$ 0,3 μ). Nous remarquons également que les contours de ces bandes ne sont pas perturbés et qu'il y a toujours peu de dislocations. Cette structure s'apparente à une structure restaurée. Ceci est conforme aux résultats déduits de l'analyse des profils de pics de diffraction qui a montré que, dans le cas de la vitesse de cyclage la plus faible , la taille des domaines cohérents était plus grande et la distorsion plus petite que pour la forte vitesse de cyclage. Sur la figure 83 f, une autre zone présente des îlots d'austénite avec des franges d'épaisseur, faisant penser à une formation et une croissance par un mécanisme de diffusion. En effet, nous avons pu observer des îlots d'austénite présentant le même aspect après un maintien isotherme (cf. fig. 34 b) en-dessous de A_s. Dans ce dernier cas, nous avons montré que l'austénite était ainsi retenue parce qu'elle était enrichie en éléments d'addition grâce à un processus de diffusion.

L'évolution progressive de la structure en fonction du nombre de cycles imposés est illustrée par la figure 84. Pour les échantillons cyclés à 300°C.min^{-1} (fig. 84 a, b, c) il y a modification de la structure dès le premier cycle (fig. 84 a) : la structure est toujours perturbée et il y a apparition de petits domaines d'austénite. Après le 2ème cycle, le nombre de dislocations a déjà fortement diminué (fig. 84 b) et il y a rétention d'austénite, soit sous la forme de bandes allongées, soit sous forme d'îlots maclés ou non maclés. De plus, dans le cas de cette vitesse de 300°C.min^{-1}, il y a apparition de précipités uniquement dans la phase martensitique (matrice en clair fig. 84 b). Au 3ème cycle (fig. 84 c), la structure reste semblable à celle observée après le second cycle. La présence même de ces précipités montre bien l'évidence de la diffusion au cours du cyclage effectué à cette vitesse relativement faible. La figure 84 d montre la structure obtenue après 7 cycles à 600°C.min^{-1} : elle est toujours formée de bandes et d'îlots, mais sans précipitation visible. La vitesse de cyclage plus grande (par rapport à celle correspondant aux figures 84 a, b, c) ne permet pas la croissance des petits précipités.

III.4.4.3.- Discussion

La structure de l'acier maraging, cyclé thermiquement à vitesse rapide, est donc constituée de très fines bandes enchevêtrées de phase

austénitique et de phase martensitique. Il n'est donc pas étonnant que les tentatives par analyse à la microsonde, en particulier par GOLDBERG (85), pour déceler des variations de titre en Ni et Mo se soient soldées par un échec : le domaine le plus petit exploré à l'aide de la microsonde n'est en effet guère inférieur à 1 μm^3.

La question essentielle qui reste posée est pourtant bien de savoir si l'austénite retenue à la température ambiante est, ou non, enrichie en éléments d'addition tels le Nickel et le Molybdène, ce qui abaisserait la température du point M_s en-dessous de la température ambiante. Les relations cristallographiques déterminées dans cette étude pourraient suggérer que l'austénite formée résulte d'un cisaillement de la martensite initiale et qu'ainsi sa composition n'est pas modifiée. En effet, le plan cristallographique d'accolement entre blocs, lattes et bandes est toujours un plan $\{110\}_M$, qui est le plan de glissement prépondérant des structures cubiques centrées. De plus, il existe des relations d'orientation entre bandes de martensite et d'austénite qui sont celles caractérisant habituellement une transformation martensitique. Cependant, pour ce qui est du deuxième point qui vient d'être évoqué, il faut souligner que nous avons également montré (§ II.3.2.2.), que ces mêmes relations d'orientation existaient entre la martensite et l'austénite formée par maintien isotherme en-dessous de A_s, et enrichie par diffusion en éléments d'addition.

Les orientations M/ γ observées ne peuvent donc pas être considérées comme étant une preuve d'un mécanisme de transformation ne mettant en jeu qu'un cisaillement. Les seuls examens par microscopie électronique, sur lames minces, ne permettent donc pas de conclure sur l'origine et le mécanisme de la rétention de l'austénite au cours de cyclages thermiques à vitesse rapide.

Cependant, l'examen par microscopie électronique révèle la différence de structure obtenue suivant que la vitesse de cyclage est très élevée ($30°C.s^{-1}$) ou moyenne ($10°C.s^{-1}$)

- Si la vitesse mise en oeuvre est de $30°C.s^{-1}$, la structure est composée de bandes fines ($1 \simeq 300\mathring{A}$) alternées de phases C.C. et C.F.C.

- Si la vitesse est de $10°C.s^{-1}$, la structure est composée de bandes plus larges et d'îlots caractéristiques de phase C.F.C. La structure particulière de ces îlots indique qu'ils ont été formés par diffusion au cours de la transformation $M \longrightarrow \gamma$.

Ceci confirme les conclusions des essais dilatométriques du § III.3. indiquant que la transformation $M \longrightarrow \gamma$ se fait avec participation d'un mécanisme diffusionnel jusqu'à une vitesse de chauffage de l'ordre de $20°C.s^{-1}$.

III.4.5.- Interprétation proposée

Les conclusions de l'étude des profils de pics de diffraction montrent que pour expliquer la rétention d'austénite, il faut faire intervenir un autre paramètre que les contraintes : cette phase doit donc être enrichie en éléments susceptibles d'abaisser sa température de M_s en-dessous de la température ambiante (Ni, Mo, Ti).

Pour expliquer cet enrichissement et la quantité croissante de γ retenue en fonction du nombre de cycles, nous allons reprendre l'interprétation donnée pour un seul cycle de chauffage (§ III.3.3.3.c).

Au moment de la transformation austénitique $M \longrightarrow \gamma$, la martensite de l'acier maraging a donc une composition hétérogène, caractérisée par la formation de zones enrichies en Ni et Mo. Même si l'on suppose que le mécanisme principal contrôlant la transformation $M \longrightarrow \gamma$ est principalement du cisaillement, l'austénite résultant de cette transformation conservera cette hétérogénéité de composition. Du fait que le temps de maintien à la température maximale de cyclage est très court, la réhomogénéisation des titres est impossible et les domaines austénitiques suffisamment enrichis en Ni (et Mo) auront un point M_s de température inférieure à la température ambiante.

Pour une vitesse de cyclage donnée et un nombre croissant de cycles, on peut s'attendre :

- soit à un nombre de plus en plus grand de préprécipités,
- soit à un nombre sensiblement constant de ces hétérogénéités dont la taille moyenne aura tendance à augmenter.

Ces deux hypothèses conduisent à une quantité d'austénite retenue croissante. Il est d'autre part prévisible que, pour un nombre de cycles donné, les effets précédemment décrits seront plus importants dans le cas de la vitesse de cyclage la plus modérée. C'est bien ce qui est.montré par l'expérience (fig. 73).

De plus, dans le cas des vitesses "faibles", inférieures à la vitesse critique définie précédemment soit ($20°C.s^{-1}$), une autre contribution à l'enrichissement en éléments d'addition abaissant le point M_s de la phase austénitique formée peut intervenir. En effet, si les transformations $M_r \longrightarrow \gamma_r$ et $M_p \longrightarrow \gamma_p$ s'opèrent au moins partiellement suivant un mécanisme de diffusion, ce mécanisme conduira à la décomposition de chacune des martensites initiales en une phase C.C. appauvrie et en une phase austénitique enrichie, respectivement par rapport à la composition de M_r ou de M_p ($M_r \longrightarrow M_{rp} + \gamma_{rr} \longrightarrow \gamma_r$ et $M_p \longrightarrow M_{pp} + \gamma_{pr} \longrightarrow \gamma_p$) : une quantité plus importante d'austénite sera susceptible d'être stabilisée. Remarquons que nous avons déjà décrit par ailleurs ce mécanisme pour la vitesse de chauffage de $300°C.h^{-1}$ (121), où la transformation $M \longrightarrow \gamma$ se fait entièrement suivant ce type de mécanisme diffusionnel.

Il est important de souligner que, selon l'hypothèse proposée, la notion de vitesse critique permettant de passer d'un mode de transformation $M \longrightarrow \gamma$ sans diffusion à un processus de transformation $M \longrightarrow \gamma$ avec diffusion, n'a plus la même importance en ce qui concerne la rétention d'austénite. Par contre, il apparaît que la cause essentielle de la rétention à la température ambiante d'austénite est son enrichissement en éléments abaissant la température de M_s en-dessous de la température ambiante. La vitesse critique importante est en fait celle qui est suffisamment grande pour ne pas permettre la création d'hétérogénéités de composition au cours du chauffage. D'après divers auteurs (85, 83), il semble que cette vitesse de cyclage - nécessaire pour ne pas retenir d'austénite à la température ambiante - soit de l'ordre de 220 - $300°C.s^{-1}$.

L'évolution des phases en présence et des températures des points de transformation est schématisée sur la figure 85.

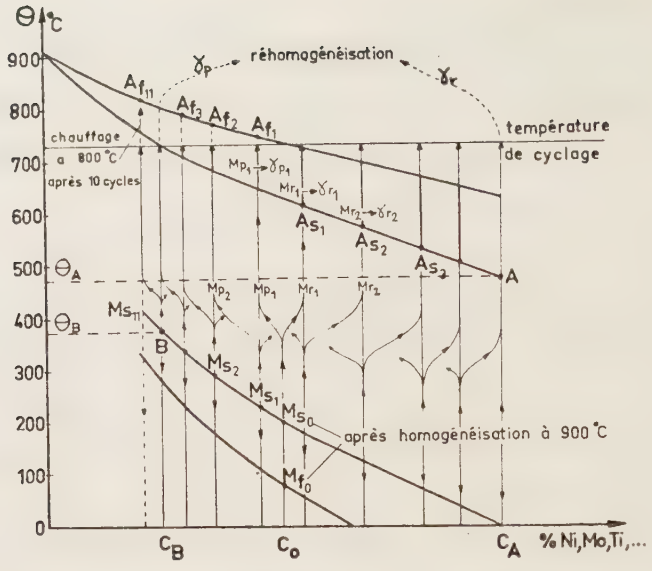


FIGURE 85 - Schéma montrant l'évolution des phases formées au cours du cyclage thermique entre 0 et 735°C

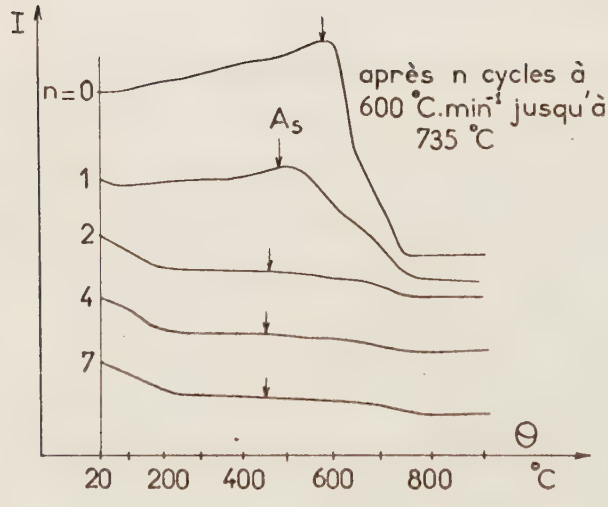


Fig. 86

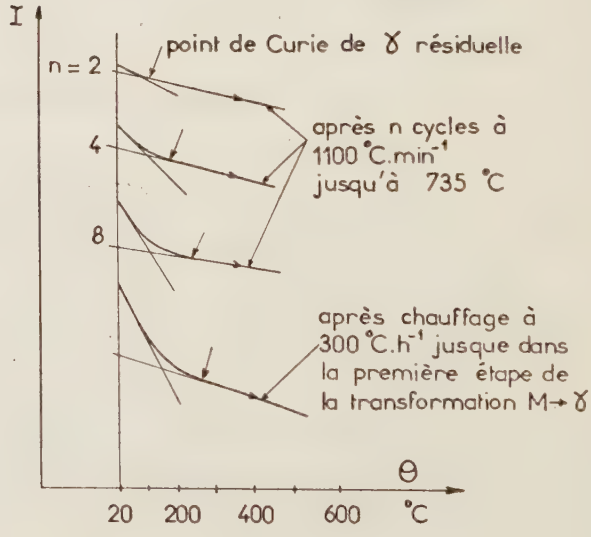


Fig. 87

FIGURE 86 - Thermomagnétométrie : courbes de chauffage à 300°C h^{-1} aprés n cycles à 600°C min^{-1} effectués entre 0 et 735°C

FIGURE 87 - Thermomagnétométrie : évolution de la température du point de Curie de l'austénite retenue aprés n cyles à 1100°C min^{-1} entre 0 et 735°C - Comparaison avec la température du point de Curie de l'austénite retenue aprés chauffage à 300°C h^{-1} dans la première étape de la transformation M → γ

Des expériences complémentaires de thermomagnétométrie, d'A. T. D., de dureté, de dilatométrie vont permettre de confirmer cette interprétation.

III.4.6.- Expériences complémentaires

III.4.6.1.- Thermomagnétométrie

La figure 86 représente les courbes de chauffage enregistrées à $300°C.h^{-1}$ par thermomagnétométrie, sur des échantillons ayant subi au préalable n cycles effectués à $600°C.min^{-1}$.

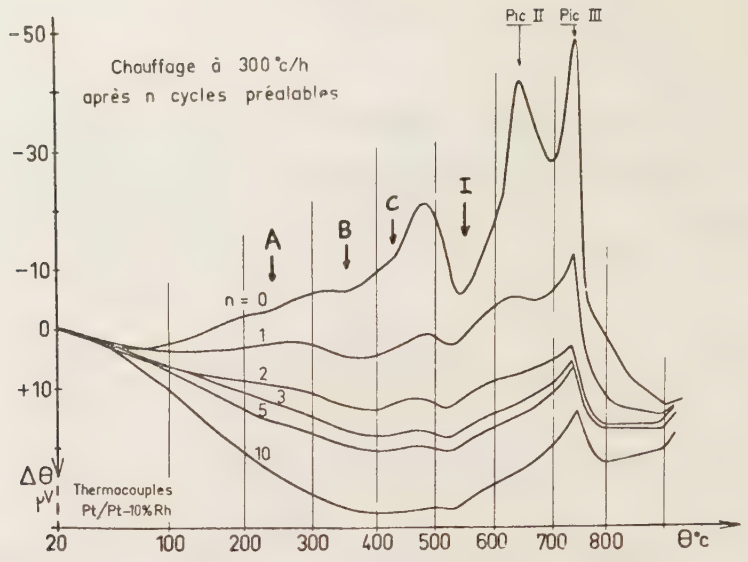
Comme pour les courbes de dilatométrie, nous observons que la température de A_s diminue en fonction du nombre de cycles.

Mais nous remarquons d'autre part, sur la partie initiale des courbes de thermomagnétométrie un changement de pente de plus en plus marqué en fonction du nombre de cycles imposés. L'inflexion qui se produit vers 200°C est réversible : elle correspond à la transformation ferro-paramagnétique de l'austénite retenue à la température ambiante après les n cycles. Le fait que l'on obtienne une austénite ferromagnétique à la température ambiante prouve que cette dernière est enrichie en éléments tels que le nickel. Cette transformation magnétique est montrée à plus grande amplification sur la figure 87. Nous pouvons en fonction du nombre de cycles, noter que :

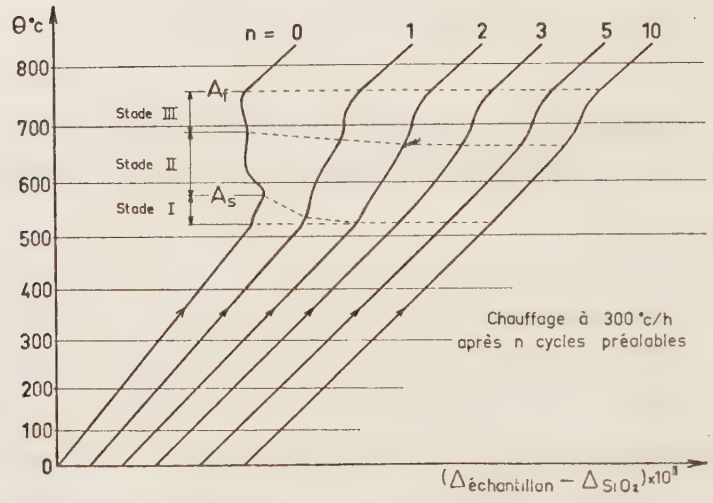
- l'amplitude de cette transformation est de plus en plus importante : ceci correspond au fait qu'une quantité de plus en plus importante d'austénite résiduelle est obtenue en fonction du nombre croissant de cycles.

- la température du point de Curie de l'austénite s'élève : ceci correspond au fait que l'austénite retenue voit sa composition se modifier (en se basant uniquement sur un enrichissement en nickel, ceci correspondrait à un accroissement sensible du titre en nickel de cette austénite).

Pour confirmer l'interprétation de cette transformation



a)



b)

FIGURE 88 - Courbes à 300°C h^{-1} d'analyse thermique différentielles (a) et de dilatométrie (b) enregistrées à partir d'échantillons préalablement cyclés n fois à 735°C

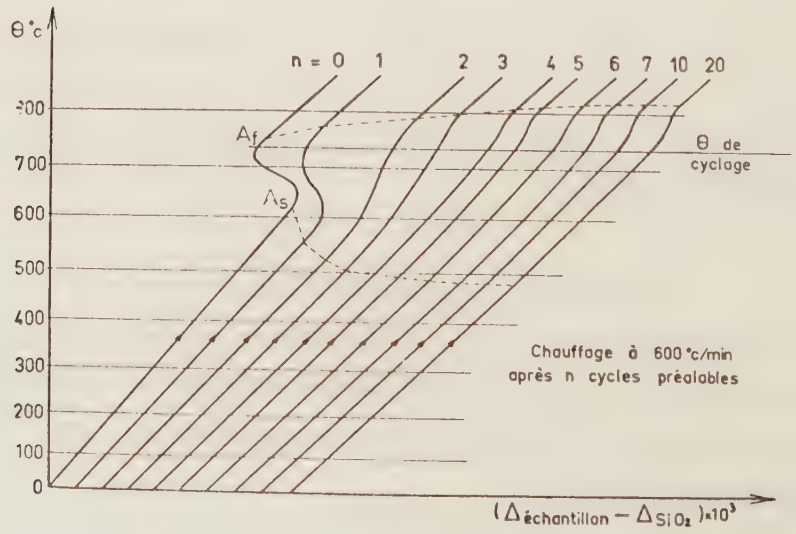


FIGURE 89 - Courbes dilatométriques (chauffe) enregistrées à partir d'échantillons préalablement cyclés n fois entre 0 et 735°C

magnétique de l'austénite résiduelle, nous avons enregistré la courbe thermomagnétique à 300°C.h^{-1}, après chauffage préalable à cette même vitesse jusque dans la première étape de la transformation M $\longrightarrow$ γ (nous avons en effet montré (§ III.3.2.), qu'après ce traitement, une quantité d'austénite était retenue à la température ambiante parce qu'elle était enrichie en éléments d'addition (Ni, Mo, Ti) abaissant la température de M_s en-dessous de la température ambiante). On remarque sur la figure 87 la similitude qui existe entre les courbes thermomagnétiques obtenues, soit à la suite de ce traitement, soit à la suite de 8 cycles cumulés.

Toutes ces observations prouvent qu'au cours des cycles thermiques cumulés, l'austénite retenue après cyclage est également enrichie en éléments d'addition tels que Ni, Mo, Ti.

III.4.6.2.- Analyse thermique différentielle

Les figures 88 a et b représentent les courbes de chauffage à 300°C.h^{-1} enregistrées par A. T. D. et par dilatométrie, après n cycles effectués respectivement à 400 et 600°C.min^{-1}. Les différents stades observés sur les courbes n = 0 ont déjà été décrits précédemment (§ III.3.2.).

Si le cyclage thermique permet de maintenir à température ambiante de l'austénite enrichie, on doit s'attendre à ce que l'amplitude du stade II, qui correspond à la formation de cette austénite enrichie γ_r diminue en fonction du nombre croissant de cycles préalablement imposés aux échantillons. De fait, après 5 ou 10 cycles, on n'observe plus, au cours d'un chauffage à vitesse lente, qu'une seule anomalie dimensionnelle notable en dilatométrie (stade III), à laquelle correspond un seul pic important (pic III) de la courbe d'A. T. D. ; le stade III et le pic III correspondent à l'évolution de la phase M_p non transformée au cours des cycles précédents.

Il est important de souligner qu'en A. T. D. , les amplitudes des pics B, C et surtout celle du pic I sont très réduites dès que n = 1. Cette diminution peut avoir plusieurs origines :

- comme il y a rétention d'austénite, la quantité de martensite résiduelle, susceptible de durcir, est moins importante. Cependant, après un seul cycle, la quantité retenue est faible ($\simeq$ 10 %) et cette raison ne peut expliquer à elle seule l'importante diminution constatée.

- il y a appauvrissement de la phase martensitique en éléments durcissants (Mo, Ti) conduisant à une diminution des possibilités de préprécipitation et de précipitation parce que :

. les précipités durcissants se forment même à vitesse rapide et ne sont pas tous remis en solution au cours du cyclage thermique, comme cela a été montré sur les micrographies électroniques de la figure 84.

. l'austénite retenue après cyclage est enrichie en éléments contribuant au durcissement de l'acier.

Nous remarquons également que, comme dans le cas des courbes de la figure 54, les pics B, C et I diminuent en même temps que le pic II. Ceci s'explique parce que les pics B, C et I correspondent aux phénomènes de précipitation qui conduisent à la formation de la phase M_r et que le pic II correspond à la transformation de cette phase M_r ($M_r \longrightarrow \gamma_r$). Si la quantité de M_r est faible, l'importance de la transformation $M_r \longrightarrow \gamma_r$ sera réduite.

III.4.6.3.- Dilatométrie

III.4.6.3.1.- Evolution du point A_f

Les points A_f correspondent à la fin de la transformation de la phase la plus appauvrie formée au cours des cycles précédents.

Pour préciser l'évolution des températures des points A_f, il suffit d'enregistrer les courbes de chauffe d'échantillons préalablement soumis à un nombre variable de cycles. Dans ce but, des échantillons ont été cyclés entre 0°C et 735°C, le nombre n cycles subis variant de 0 à 20. Les courbes de chauffage ultérieur ont été enregistrées entre 0 et 900°C, la vitesse moyenne de chauffe étant égale à $600°C.min^{-1}$;

ces courbes ont été regroupées sur la figure 89. Elles montrent que :

- d'une part, la température de A_f augmente sensiblement jusqu'au 5ème cycle, puis tend à se stabiliser. Par ailleurs, la température de A_s diminue significativement puis tend également à se stabiliser. Il semble donc que l'acier, du point de vue de sa décomposition en phases de titres différents, tend à acquérir un état métastable constitué d'austénite et de martensite dès le 5ème cycle.

- d'autre part, si l'on considère les courbes correspondant à $3 < n < 20$, une anomalie dimensionnelle de plus en plus marquée apparaît dès que la température de cyclage est dépassée. Cette anomalie dimensionnelle correspond à la transformation de la phase M_p, qui est appauvrie de façon si importante qu'elle ne peut se transformer qu'en dépassant la température du cyclage.

III.4.6.3.2.- Influence du degré d'homogénéisation réalisé pendant le chauffage après A_f (fig. 90)

Pour apprécier ce facteur, nous avons effectué les expériences suivantes :

- une série d'échantillons a été soumise à un cyclage systématique (10 cycles entre 0 et 735°C) ;

- ces différents échantillons ont ensuite été chauffés à la vitesse moyenne de $600°C.min^{-1}$ jusqu'à des températures maximales comprises entre 735 et 885°C ;

- dès que ces températures respectives étaient atteintes, les échantillons étaient trempés à l'eau glacée.

L'intérêt d'utiliser des échantillons ayant préalablement subi 10 cycles est rappelé dans la partie gauche de la figure 90 qui représente la courbe obtenue lors du onzième chauffage effectué : la structure ainsi conférée aux échantillons, bien que très éloignée de l'état d'équilibre, n'évolue que très peu avant 735°C au cours du chauffage à $600°C.min^{-1}$;

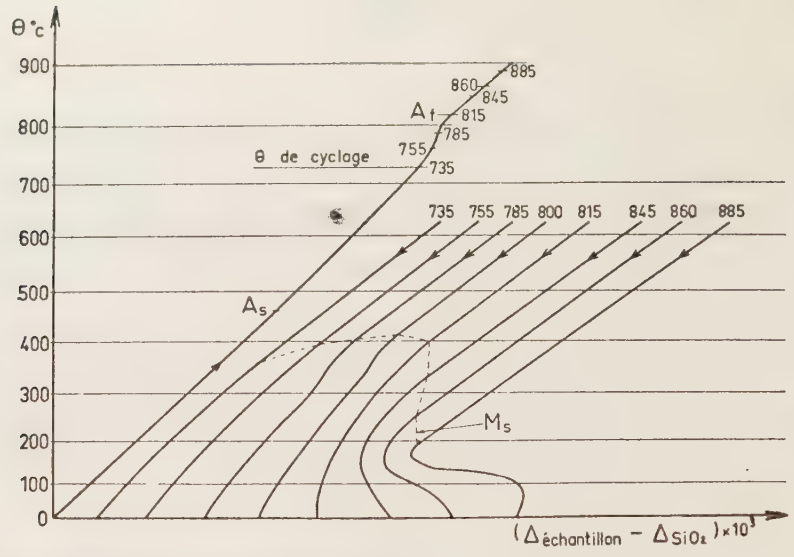


FIGURE 90 - Courbes dilatométriques (refroidissement) sur échantillons préalablement cyclés 10 fois à 735°C, puis portés à différentes températures au cours de la chauffe du 11ème cycle

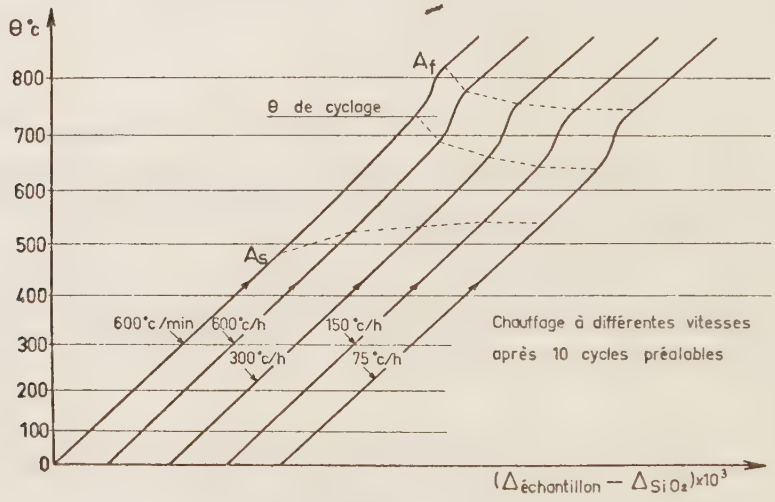


FIGURE 91 - Influence de la vitesse de chauffe sur les courbes dilatométriqu obtenues à partir d'échantillons préalablement cyclés 10 fois entre 0 et 735°C

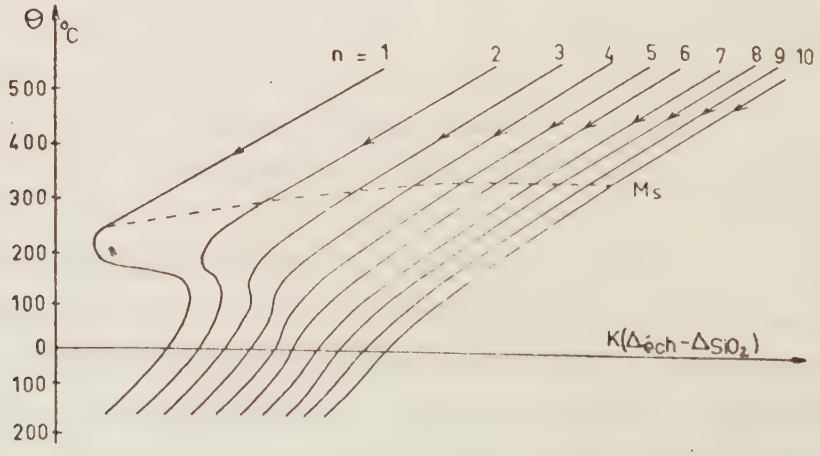


FIGURE 92 - Courbes dilatométriques (refroidissement) obtenues par cyclage de l'acier maraging entre -184°C et 735°C à 600°C min^{-1}

par contre, entre cette température et 815°C, nous observons une évolution vers une structure entièrement austénitique. Les résultats obtenus montrent essentiellement les deux faits suivants :

- lorsque les températures maximales atteintes à la chauffe sont situées entre 735 et 800°C, la température de M_s commence par s'élever,
- par contre, si ces températures sont comprises entre 800 et 885°C, la température de M_s ne cesse de s'abaisser avec la température maximale atteinte croissante.

Ces phénomènes peuvent être interprétés de la façon suivante :

- au cours du chauffage (durant le 11ème cycle), la phase C.C. de type M_{p10} (la plus appauvrie) se transforme à partir de 735°C en deux austénites respectivement appauvrie et enrichie en nickel,
- comme la température de M_s observé est fonction de la composition de la phase austénitique la plus pauvre, nous en concluons que l'élévation de M_s après chauffage à des températures comprises entre 735 et 800°C prouve la formation d'une phase de type de plus en plus pauvre en nickel,
- par contre, lorsque les températures maximales atteintes au chauffage sont comprises entre 800 et 885°C, le phénomène précédent est compensé par un nivellement du titre moyen en nickel, en raison du rôle de plus en plus important joué par la diffusion : le phénomène est d'autant plus rapide que la température atteinte est elle-même plus élevée.

L'homogénéisation se traduit aussi par le fait qu'il y a augmentation de l'anomalie dimensionnelle associée à la transformation martensitique : il y a alors de moins en moins d'austénite stable à la température ambiante.

III.4.6.3.3.- Chauffages effectués à différentes vitesses sur des échantillons ayant subi au préalable 10 cycles à 735°C (fig. 91)

Après 10 cycles à 735°C, l'acier est composé d'une phase M_p et d'une phase γ_r dont les concentrations extrêmes en éléments d'addition sont très différentes. L'homogénéisation de cette structure

va donc tendre à réduire l'écart entre ces concentrations extrêmes. Par conséquent, au cours d'un chauffage ultérieur, l'écart entre les températures de A_s et A_f sera d'autant plus réduit que la vitesse de chauffe aura été plus lente. C'est ce qui est effectivement constaté sur la figure 91. La température de A_f s'abaisse et la température de A_s s'élève au fur et à mesure que la vitesse de chauffe décroît.

Mais seule est susceptible d'évoluer la phase M_{p10} non transformée après 10 cycles effectués entre 0 et 735°C ; par suite, l'amplitude de la transformation au chauffage est réduite et elle reste sensiblement constante, quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée.

III.4.6.3.4.- Traitements en-dessous de 0°C

a) Cyclage entre -184°C et 735°C (fig. 92) Nous pouvons noter que les courbes dilatométriques ont la même allure que dans le cas du cyclage entre 0°C et 735°C, la température du point M_s augmente tandis que l'anomalie dimensionnelle associée à la transformation $\gamma \longrightarrow M$ régresse en fonction du nombre croissant de cycles : il y a également rétention d'austénite.

Cependant, nous pouvons remarquer que :

- la transformation $\gamma \longrightarrow M$ se poursuit en-dessous de 0°C, ce qui prouve un étalement en composition de la phase M,
- l'amplitude de cette transformation en-dessous de 0°C reste cependant très faible : ceci signifie que l'austénite ainsi retenue après cyclage à basse température est très enrichie en éléments d'addition tels que Ni, Mo, Ti.

b) Comparaison des résultats observés à la suite de deux types de cyclage. Par mesure des pentes, nous avons déterminé d'une part le pourcentage d'austénite résiduelle après 10 cycles entre 0°C et les différentes températures du cyclage retenues, et cette même quantité d'autre part, après trempe à l'azote liquide succédant au 10ème cycle des cyclages précédents. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

Température maximale de cyclage °C	700	720	735	750
% γ_r après 10 cycles entre 0°C et Θ cyclage	50	52	52	55
% γ_r après trempe à - 184°C effectuée au terme du précédent cyclage	21,5	43	46	50

La quantité d'austénite résiduelle varie peu en fonction de la température maximale de cyclage considérée. Par contre, le refroidissement à -184°C après ces 10 cycles entraîne la transformation de l'austénite retenue en martensite dans des proportions différentes suivant la température de cyclage préalable. On peut relier cette différence de comportement à la composition de la phase austénitique retenue, et les résultats du tableau ci-dessus montrent que l'austénite γ_r retenue au cours du cyclage est d'autant plus enrichie en Ni, Mo, Ti que la température de cyclage est voisine de celle de A_f.

Nous pouvons en conclure que ce comportement est lié à la dissolution des précipités à base de Ni, Mo, Ti, de façon d'autant plus notable que la température s'élève ; cette dissolution entraîne un enrichissement supplémentaire de γ_r en Ni. Ces précipités ont pu être fournis d'autant plus facilement que la vitesse de chauffage utilisée dans ce paragraphe concernant les essais en-dessous de la température ambiante était relativement faible ($500°C.min^{-1}$).

III.4.6.4.- Dureté

a) Dureté après n cycles effectués à $370°C.min^{-1}$ et $1320°C.min^{-1}$

Des essais de dureté Vickers (sous une charge de 30 kg) ont été effectués (fig. 93) pour confirmer l'existence d'un durcissement rapide et montrer l'influence de la rétention croissante d'austénite. En effet,

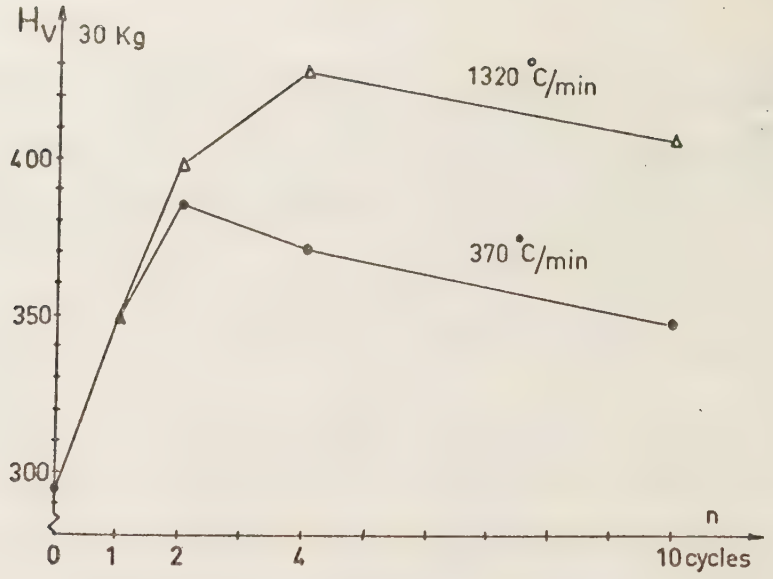


FIGURE 93 - Evolution de la dureté en fonction du nombre de cycle effectués entre 0 et 735°C pour deux vitesses de cyclage : 370 et 1320°C m

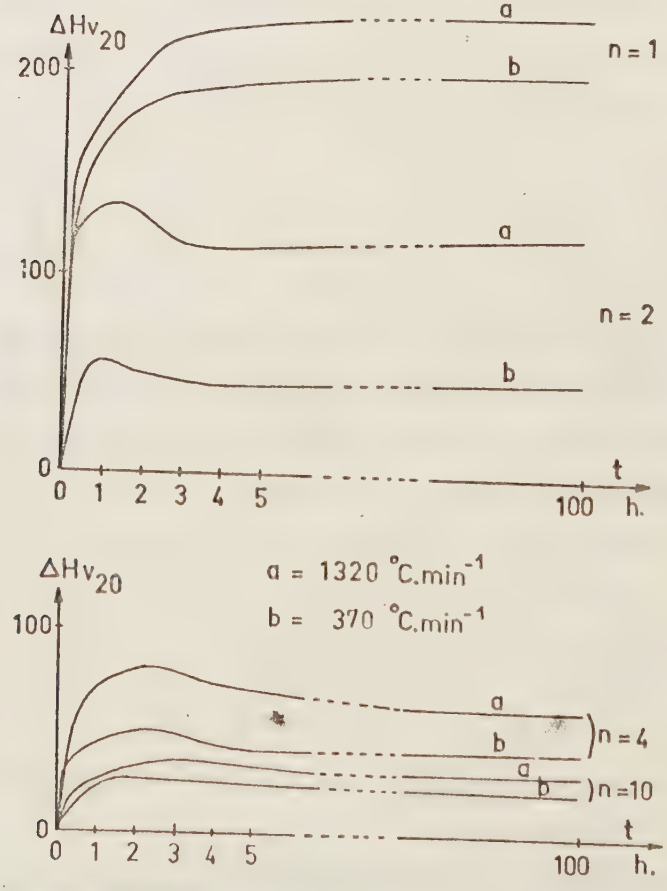


FIGURE 94 - Evolution de la dureté au cours d'un maintien isotherme à 480°C sur des échantillons préalablement cyclés 1, 2, 4, 10 fois entre 0 et 735°C à 370°C min^{-1} ou 1320°C min^{-1}

pour les deux vitesses étudiées, la dureté croît en fonction du nombre de cycles, passe par un maximum, puis décroît. Le maximum est observé après le deuxième cycle si la vitesse est égale à $370°C.min^{-1}$, et après le quatrième cycle pour la vitesse de $1320°C.min^{-1}$ (le maximum étant plus élevé que le précédent).

L'augmentation de dureté est la preuve que les premiers stades du durcissement (formation de zones riches en Mo) se développent très rapidement (ceci n'excluant pas l'influence conjuguée des contraintes sur l'augmentation de ce paramètre). En outre, les effets sont cumulatifs, puisque la dureté, au début du cyclage, croît en fonction du nombre de cycles. Ce résultat montre qu'il n'y a pas dissolution totale des zones au cours d'une chauffe à 735°C aux deux vitesses de chauffage employées (du moins au début du cyclage).

L'austénite retenue doit faire varier la dureté de l'alliage en sens inverse, parce que cette phase :

- d'une part est moins résistante que la martensite
- d'autre part, se forme à partir des zones qui contribuaient au durcissement, lesquelles disparaissent donc à la faveur de la transformation structurale.

Sa présence réduit donc le durcissement global de l'alliage.

C'est bien ce qui est constaté, puisque c'est dans le cas où la rétention de l'austénite est la plus rapide et la plus importante (vitesse plus faible) que le maximum de la courbe de dureté est le plus rapidement dépassé. Pour cette vitesse de $370°C.min^{-1}$, la dureté reste également plus faible que dans le cas de la vitesse de $1320°C.min^{-1}$, parce que la quantité d'austénite retenue à la température ambiante est toujours la plus importante.

b) Effets d'un revenu isotherme à 480°C : sur ces mêmes échantillons, nous avons également effectué des mesures de dureté au cours d'un revenu isotherme à 480°C (température reconnue industriellement comme optimale pour le durcissement). Les résultats obtenus sont traduits par la figure 94 :

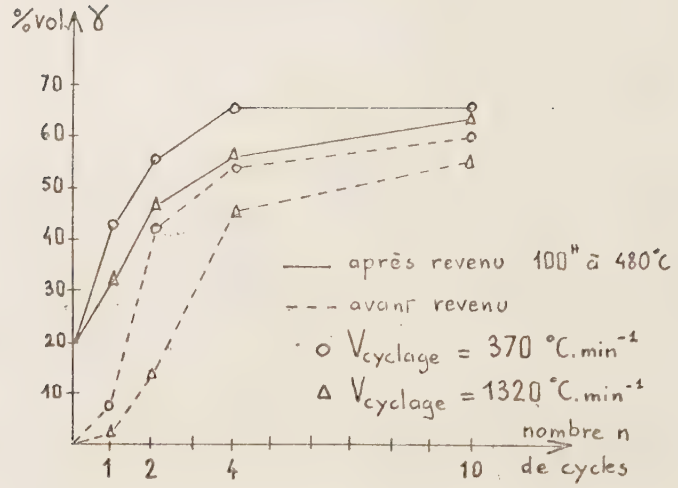


FIGURE 95 - Quantité d'austénite retenue avant et aprés maintien de 100h à 480°C dans des échantillons cyclés n fois entre 0 et 735°C à 370 ou 1320°C min-1

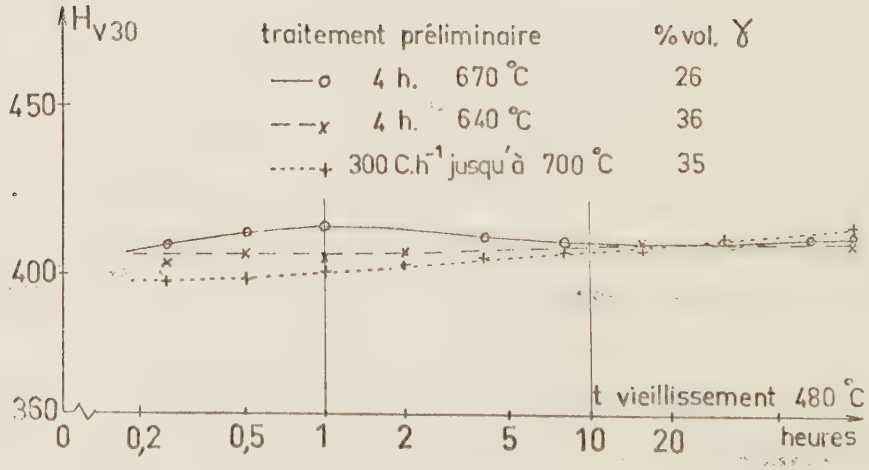


FIGURE 96 - Evolution de la dureté au cours d'un maintien isotherme à 480°C sur des échantillons contenant de l'austénite enrichie en Ni, Mo, Ti

- la dureté augmente puis tend vers une valeur limite
- l'augmentation de dureté est toujours plus grande pour l'échantillon cyclé le plus rapidement
- la valeur atteinte est d'autant plus élevée, pour un échantillon donné, que le nombre de cycles préalables a été moins grand.

Ces comportements sont donc fonction de la quantité d'austénite présente avant le revenu (fig. 73), du fait que seule la martensite est susceptible de durcir pendant ce revenu. Les deux remarques suivantes peuvent être également formulées :

1) Les échantillons cyclés 10 fois et dans lesquels il y a près de 50 % de martensite avant vieillissement ne voient leur dureté augmenter que de 20 points environ (courbes n = 10 fig. 94). Cette augmentation est très faible, surtout si on la compare à celle d'un échantillon non cyclé, contenant donc 100 % de martensite, qui voit sa dureté au cours du même traitement passer de 300 à 600 points Vickers. Cette faible augmentation n'est pas due à la rétention d'une grande quantité d'austénite additionnelle qui compenserait l'effet du durcissement de la martensite par les précipités, puisque la quantité d'austénite retenue après 100 heures à 480°C n'a augmenté que de 10 % au plus (fig. 95, n = 10). Nous sommes donc amenés à supposer que la martensite n'est pas le siège d'un durcissement, parce qu'après cyclage, elle est appauvrie en éléments contribuant à son durcissement (Mo, Ti, Ni). Il s'en suit que l'austénite retenue par le traitement de cyclage doit donc être enrichie en ces mêmes éléments.

Pour confirmer ce comportement, nous avons effectué ce même traitement de vieillissement de 100 h à 480°C sur des échantillons contenant de l'austénite résiduelle, soit après traitement isotherme (4 h à 670°C, 4 h à 640°C), soit après traitement anisotherme à 300°C.h^{-1} (jusqu'à 700°C, température située à la fin de l'étape II de la transformation M $\longrightarrow$ γ) (fig. 96). Ces échantillons contiennent de 30 à 40 % d'austénite résiduelle, laquelle est de façon certaine enrichie en nickel, molybdène et titane. Pour les trois traitements préliminaires effectués, la dureté n'augmente que très peu (environ 10 points) au bout de 100 heures de vieillissement à 480°C. Ce résultat confirme bien que la martensite appauvrie en éléments tels que Ni, Mo, Ti n'est pas susceptible de durcir au cours d'un traitement de vieillissement.

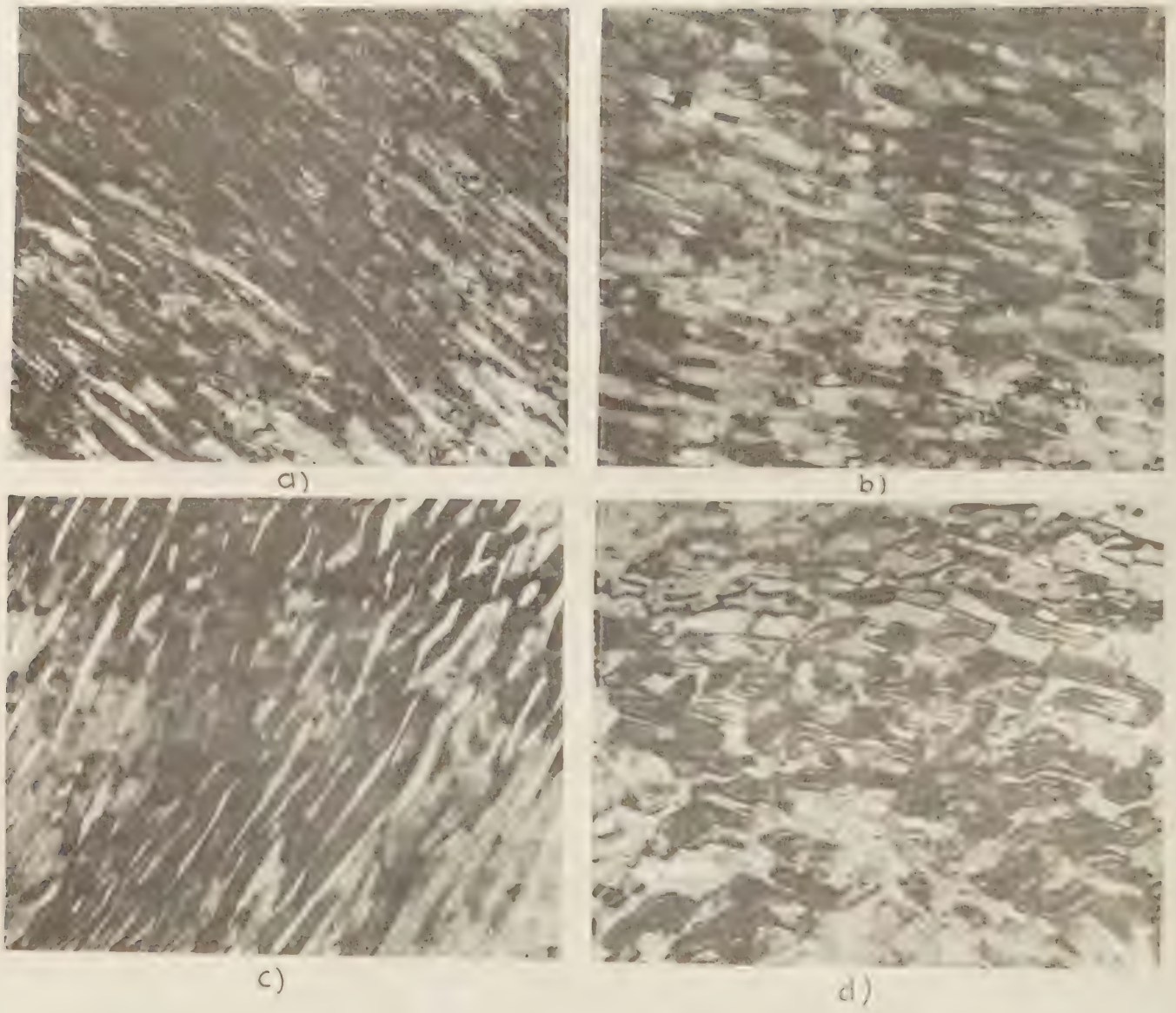


FIGURE 99 - Micrographies électroniques sur lames minces
a) échantillon cycle 7 fois entre 0 et 755°C à 1000°C min^{-1}
b, c, d) " " " 0 et 755°C à 1000°C min^{-1}
+ vieillissement de 100 heures à 480°C

2) La quantité d'austénite retenue après vieillissement de 100 heures à 480°C d'un échantillon ayant préalablement subi un cycle (fig. 95, n = 1) augmente de plus de 30 % (et ceci pour les deux vitesses de cyclage) par rapport à ce qui est observé avec le même échantillon non vieilli ; par ailleurs un échantillon n'ayant subi aucun cycle préalable (fig. 95, n = 0) , ne conduit à une augmentation de la quantité d'austénite retenue après 100 heures à 480°C que de 20 %. Ceci suggère que la formation d'austénite est favorisée par un simple chauffage, c'est-à-dire qu'elle doit se former au niveau des préprécipités ou précipités riches en éléments conduisant à sa stabilisation (Ni, Mo, Ti). Ceci est confirmé par le fait qu'en microscopie électronique, nous n'avons observé que très peu de précipités dans la phase austénitique.

c) Micrographies électroniques. Les micrographies de la figure 97 tendent encore à prouver l'enrichissement de l'austénite en éléments qui sont à l'origine du durcissement. La figure 97 a représente la structure, déjà décrite au § III.4.4.2. a, d'un échantillon cyclé à $1000°C.min^{-1}$ entre 0°C et 735°C. Les figures 97 b, c, d montrent différents aspects de la structure de cet échantillon après un vieillissement isotherme de 100 heures à 480°C. Le revenu isotherme ne modifie pas la morphologie en bandes alternées des phases C.C. et C.F.C. mais entraîne une très nette diminution de la densité de dislocations. On peut aussi constater qu'aucun précipité n'est visible dans la phase C.C. (zones claires fig. 97 c, d) alors qu'un même traitement conduit à des précipités très visibles dans la phase martensitique C.C. de départ (voir fig. 22). Ce fait constitue une preuve supplémentaire de l'enrichissement de l'austénite retenue au cours du cyclage thermique en éléments tels que Mo et Ti, donc de l'appauvrissement de la phase martensitique en ces éléments après cyclage ; la formation de précipités dans la phase martensitique de la structure mixte (M + γ) est rendue impossible.

III.4.6.5.- Cyclage thermique d'alliages Fe-Ni, Fe-Ni-Mo Fe-Ni-Co-Mo

L'interprétation des phénomènes observés au cours du cyclage

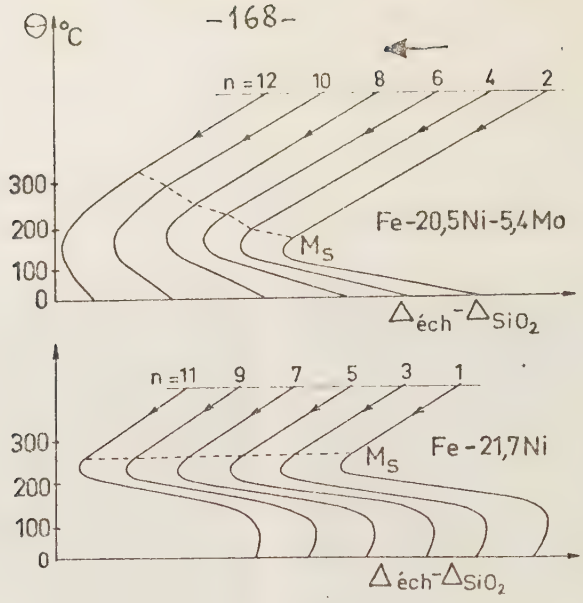


FIGURE 98 - Courbes dilatométriques (refroidissement) d'échantillons cyclés à 800°C min^{-1} entre 0 et Θ_{Af}
a) Fe - 21,7 Ni
b) Fe - 20,5 Ni - 5,4 Mo

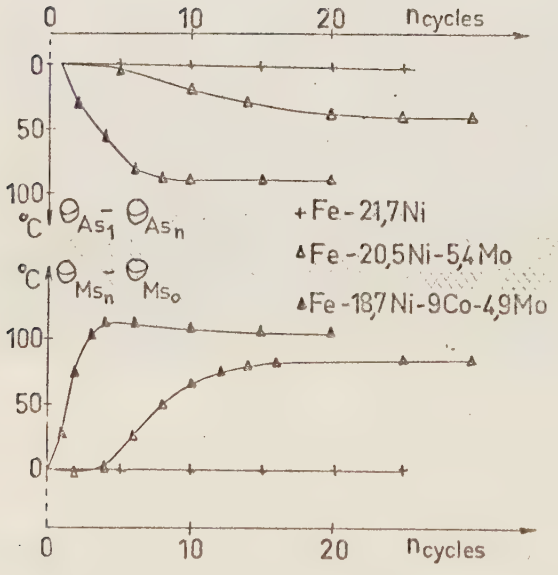


Fig. 99

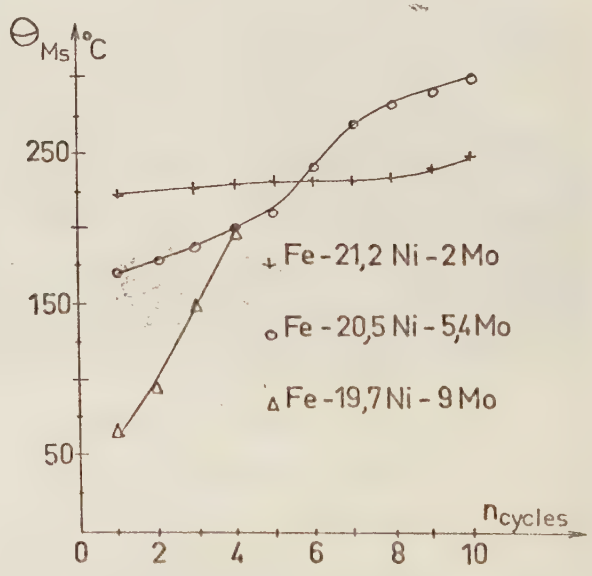


Fig. 100

FIGURE 99 - Evolution en fonction du nombre de cycles n des températures de points M_s et A_s d'échantillons Fe Ni, Fe Ni Mo, Fe Ni Co Mo cyclés à 800°C min^{-1} entre 0°C et Θ_{Af}

FIGURE 100 - Influence de la quantité de molybdène sur l'évolution des températures des points M_s d'échantillons Fe Ni Mo cyclés à 800°C min entre 0°C et Θ_{Af}

thermique à vitesse rapide est basée sur la formation d'hétérogénéités de composition dans la phase martensitique au cours même du chauffage précédant la transformation M $\longrightarrow$ γ. On peut donc supposer que, dans le cas d'un alliage Fe-21,7 Ni, dans lequel aucune hétérogénéité de composition n'est susceptible de se produire au cours du chauffage, le cyclage thermique ne doit être accompagné d'aucune variation des points de transformation. C'est bien ce qui est observé sur la figure 98 a.

On peut également, par cyclage thermique, révéler l'importance du Molybdène comme élément se trouvant à l'origine de la formation des hétérogénéités de composition. En effet, par cyclage thermique d'un alliage Fe-20,5 Ni-5,4 Mo (fig. 98 b) dans les mêmes conditions que pour l'alliage Fe-Ni, on observe sur les courbes dilatométriques, comme dans le cas de l'acier maraging industriel, une évolution des points de transformation et la rétention d'austénité.

L'addition de Co à un alliage Fe-Ni-Mo augmente les effets du cyclage thermique par rapport à l'alliage Fe-Ni-Mo (fig. 99). Ceci est en accord avec le fait bien mis en évidence par la littérature que le Co diminue la solubilité du Mo et que l'association Co + Mo conduit ainsi à un effet de "maraging" plus important que dans le cas où seul du Mo est ajouté. Un effet de cyclage identique à l'alliage quaternaire est alors obtenu en augmentant le pourcentage de Mo (fig. 100). Ceci traduit bien l'étroite relation qui existe entre le durcissement du métal et les effets constatés au cours du cyclage thermique.

Mais il faut signaler les résultats obtenus par M. CLAIRET (105) concernant le cyclage thermique d'alliages Fe-18 Ni-9 Co, pour lesquels une rétention d'austénite est constatée sans que les températures des points de transformations évoluent. Ce dernier interprète cette rétention par l'accumulation des contraintes lors des transformations successives M $\longrightarrow$ γ $\longrightarrow$ M $\longrightarrow$ γ ... La même interprétation est donnée pour les alliages Fe-18 Ni-5 Mo. Cette interprétation est différente de celle que nous proposons dans le sens où nous relions la stabilité de l'austénite à un changement de composition. Il faut cependant noter que :

- la rétention est beaucoup plus lente dans l'alliage Fe-Ni-Co

que dans l'alliage Fe-Ni-Mo (un nombre de cycles deux fois plus grand est nécessaire pour obtenir le même résultat) ; les contraintes ne peuvent donc pas être seules à l'origine de la rétention de dans le cas de l'alliage contenant du Mo

- que l'interprétation basée sur les contraintes devrait conduire à une rétention d'austénite dans l'alliage Fe-18 Ni, ce qui n'est pas constaté

- qu'il n'a pas été tenu compte de phénomènes qui peuvent se développer au cours du chauffage avant le point A_s ; en effet, dans l'étude de M. A. KABLUKOVSKAYA et al. (144) par calorimétrie, un pic exothermique a été mis en évidence dans le cas d'un alliage Fe-16 Ni-15 Co (ce pic étant relié à des phénomènes d'ordre). Signalons par ailleurs que ces mêmes auteurs ont observé également un pic exothermique lors de la chauffe d'un alliage Fe-16 Ni-3 Mo. Il n'en reste pas moins que l'interprétation des phénomènes apparaissant dans les alliages Fe-Ni-Co demanderait à être approfondie.

III.5.- Conclusion du chapitre III

1) Au cours du chauffage et avant d'atteindre le point A_s il y a formation d'amas, zones, précipités à base de Mo (une quantité variable suivant la vitesse de chauffage), qui conduisent à une hétérogénéité de composition de la phase martensitique M avant la transformation M $\longrightarrow \gamma$ proprement dite. Cette hétérogénéité est d'autant plus importante que la vitesse mise en oeuvre est plus faible.

2) Pour une vitesse de chauffe égale à $300°C.h^{-1}$, l'hétérogénéité est suffisamment importante pour que la transformation M $\longrightarrow \gamma$ s'effectue en deux étapes correspondant aux transformations successives de deux phases M_r et M_p respectivement enrichies et appauvries en Mo, Ni, Ti. Les transformations austénitiques de M_r et M_p se font suivant un mécanisme prépondérant de diffusion.

3) Pour des vitesses voisines de $1000°C.min^{-1}$, l'hétérogénéité de la phase M avant la transformation austénitique existe, mais elle n'est

pas aussi importante qu'à $300°C.h^{-1}$ et la transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectue en une seule étape. Cette transformation se fait suivant un mécanisme prépondérant de cisaillement. Cependant jusqu'à des vitesses de chauffage $\leq$ à $20°C.s^{-1}$, la diffusion à courte distance ne peut être exclue.

4) La formation d'hétérogénéités à base de Mo, Ti dans la phase martensitique au cours de cycles thermiques cumulés effectués entre la température ambiante et une température voisine de A_f permet d'expliquer :

- la rétention d'une phase austénitique par l'enrichissement de cette phase en éléments abaissant son point M_s (Mo, Ti, Ni),
- l'évolution des températures des points de transformation par la modification des compositions des phases martensitiques et austénitiques en présence, et ceci même lorsque la vitesse de chauffage est telle que la transformation M $\longrightarrow$ γ s'effectue suivant un processus de cisaillement ($V > 20°C.s^{-1}$ environ).

5) Les effets du cyclage thermique sont exacerbés, en particulier en ce qui concerne l'augmentation de la quantité d'austénite retenue, lorsque la vitesse est plus ou moins inférieure à $20°C.s^{-1}$ environ. Cet accroissement des effets des cyclages est dû :

- à la décomposition plus importante de la martensite au cours du chauffage précédant chaque transformation M $\longrightarrow$ γ
- à la contribution du processus de diffusion qui se développe au cours des transformations M $\longrightarrow$ γ , à la modification de titres des phases M et γ en présence.

Les effets du cyclage thermique doivent disparaître complètement lorsque la vitesse de cyclage est telle que la formation d'hétérogénéités de composition dans la phase martensitique soit rendue impossible. On peut estimer cette vitesse à $200°C.s^{-1}$.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ALLIAGE

IV.1.- Introduction

Les nombreux articles traitant des propriétés mécaniques des aciers maraging, donnent les valeurs des caractéristiques en traction de ces aciers à la température ambiante aussi bien pour l'état homogénéisé puis trempé (martensite douce) qu'après vieillissement dans diverses conditions susceptibles de conduire à une valeur maximale de la charge à la rupture. Par contre, l'influence de l'austénite de réversion formée au cours de tels maintiens isothermes a été moins étudiée ; celle de l'austénite retenue après cyclage thermique n'a pas été abordée à notre connaissance. D'autre part, les caractéristiques en traction à chaud de l'acier maraging sont rarement mentionnées.

C'est pourquoi nous traiterons dans une première partie, le comportement mécanique de l'acier maraging après qu'il ait subi les différents traitements thermiques (décrits dans les deux chapitres précédents) qui conduisent à la formation d'austénite résiduelle, à savoir les maintiens isothermes et le cyclage thermique ; ces différents essais seront effectués à 25°C et à chaud, jusqu'à 650°C. Dans une seconde partie, nous développerons l'étude du phénomène PORTEVIN-LE CHATELIER que nous avons mis en évidence dans le domaine des températures comprises entre 260 et 450°C.

IV.2.- Caractéristiques générales

IV.2.1.- Essais de traction à 25°C

IV.2.1.1.- Après maintien isotherme à différentes températures

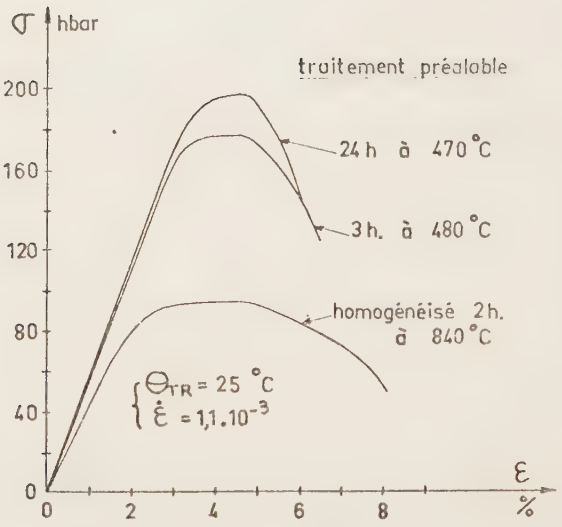


Fig. 101

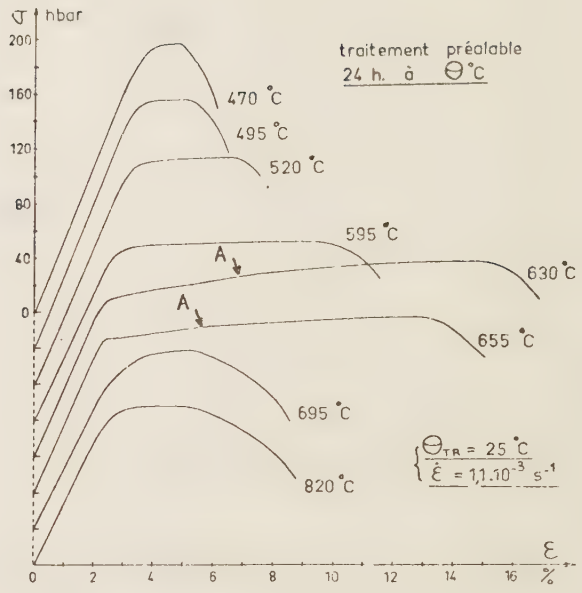


Fig. 102

FIGURE 101 - Courbes de traction à 25°C de l'acier maraging dans l'état "adouci" (homogénéisé 2 heures à 840°C) et dans l'état durci (vieilli 3 heures à 480°C et 24 heures à 470°C

FIGURE 102 - Influence de traitements isothermes préalables de 24 heures effectués à différentes températures, sur les couches de traction à 25°C de l'acier maraging

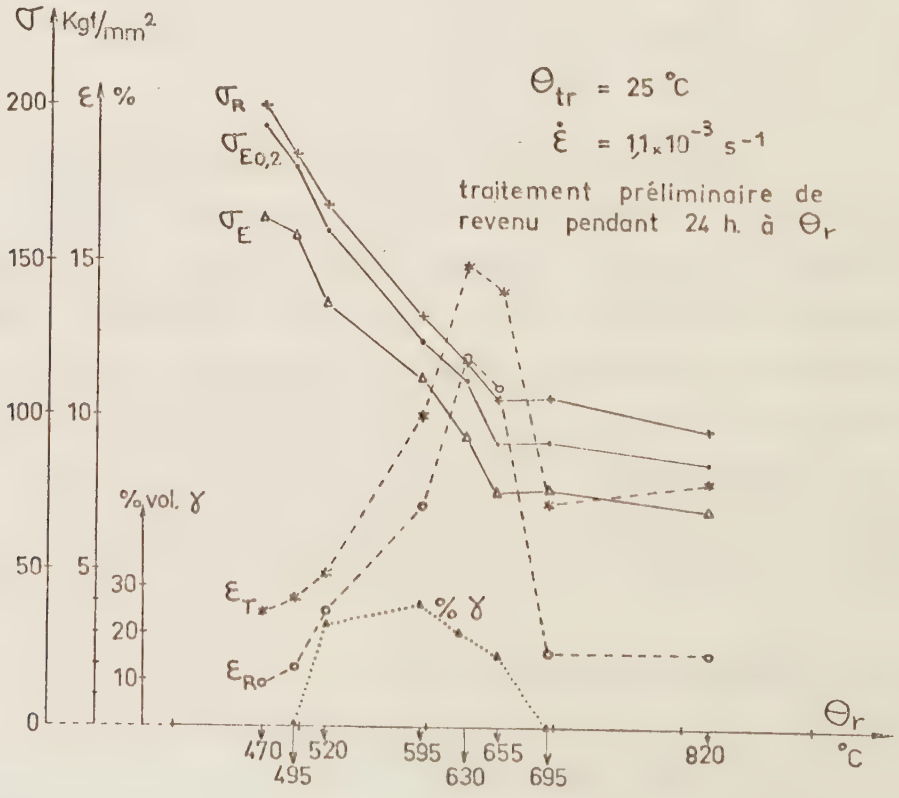


FIGURE 103 - Caractéristiques mécaniques de traction à 25°C de l'acier maragi exprimées en fonction des températures des traitements isotherme préalables (temps de maintien à la température de traitement = 24 heures)

a) Traitements préalables n'entraînant pas la formation d'austénite de réversion :

La figure 101 montre trois courbes de traction :

- celle correspondant à l'état initial (martensite douce) obtenu par un traitement d'homogénéisation de 2 heures à 840°C ($> A_f$), puis trempé à l'air,
- celle correspondant au traitement de revenu industriel classique de l'acier maraging à 18 % de nickel, soit 3 heures à 480°C,
- celle correspondant à la charge de rupture maximale que nous avons obtenue après traitement de 24 heures à 470°C (la température a été abaissée de 10°C par rapport à l'essai précédent pour éviter la formation d'austénite de réversion).

Grâce à ces traitements de vieillissement de la phase martensitique, on peut développer une augmentation très importante de σ_R (charge à la rupture), $\sigma_{E\ 0,2}$ (limite élastique à 0,2 %), tandis que ε_R (allongement réparti) et ε_T (allongement total) diminuent légèrement. L'augmentation de σ_R est en relation directe avec le nombre et la répartition des précipités (122, 44) qui sont visibles sur la figure 22 (Chap. II). La diminution de l'allongement est due au fait que la propagation des ruptures à partir des défauts est facilitée par le niveau élevé des contraintes internes, et que les propriétés plastiques de la matrice sont modifiées par la présence de précipités et par le changement de composition de la matrice (122).

Il faut souligner ici que les valeurs de résistance et surtout d'allongement obtenues sont plus faibles que celles auxquelles on pouvait s'attendre (cf. annexe I : σ_R = 180 au lieu de 200 h bar, ε_T = 5 au lieu de 10 % pour un vieillissement de 3 heures à 480°C) : nous attribuons ceci à la petite section rectangulaire des éprouvettes de traction utilisées (1,92 x 0,71 mm^2).

Cependant, nous remarquons la valeur très faible de ε_R qui n'est pas due aux dimensions des éprouvettes de traction puisque des courbes identiques ont été obtenues par d'autres auteurs avec des éprouvettes cylindriques (68, 122,123). Cette faible valeur de ε_R est attribuée par C. A. PAMPILLO et al. (68) à la répartition particulière ("alien" distribution) des dislocations dans la martensite en

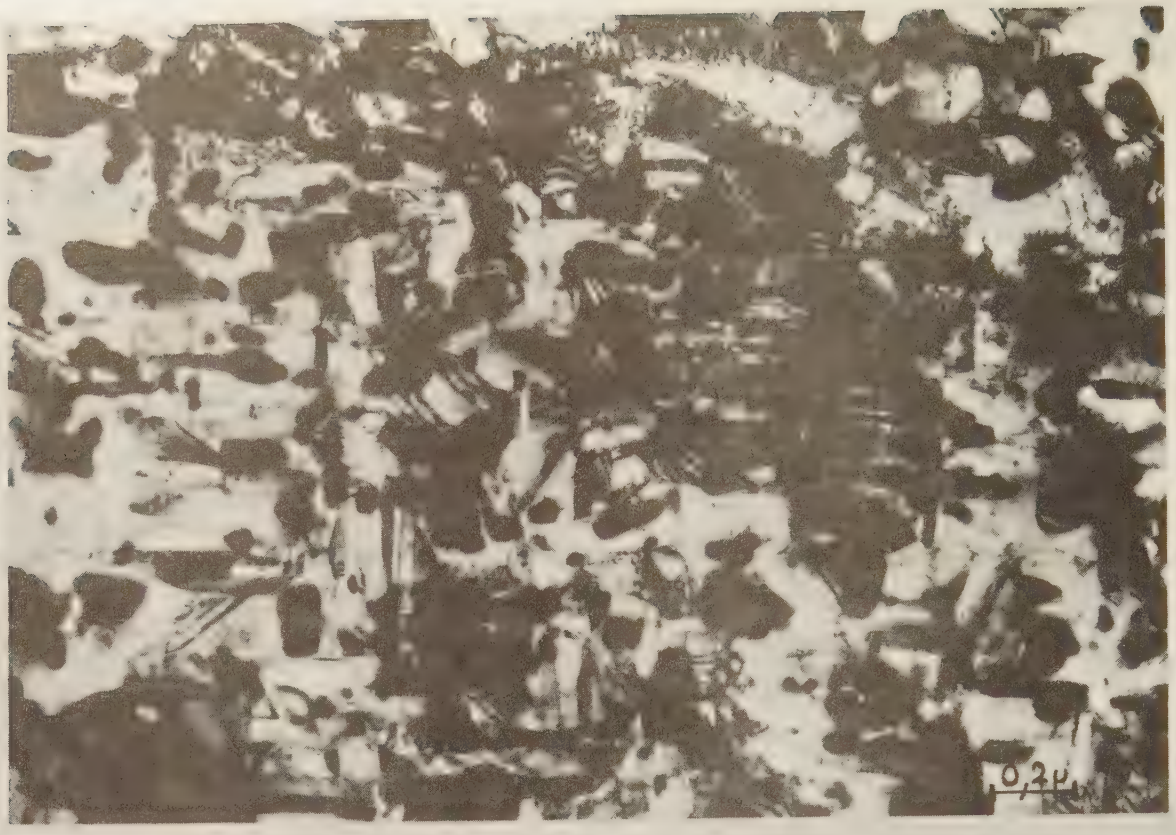


FIGURE 104 - Micrographie électronique sur lame mince : acier maraging maintenu 24 heures à 650°C

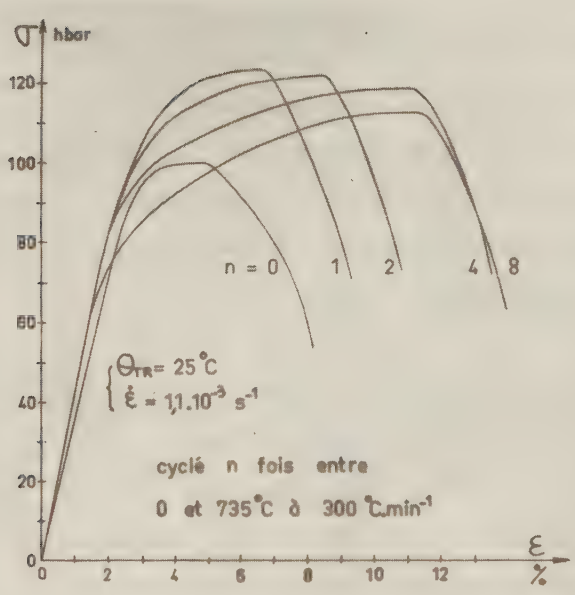


Fig. 105

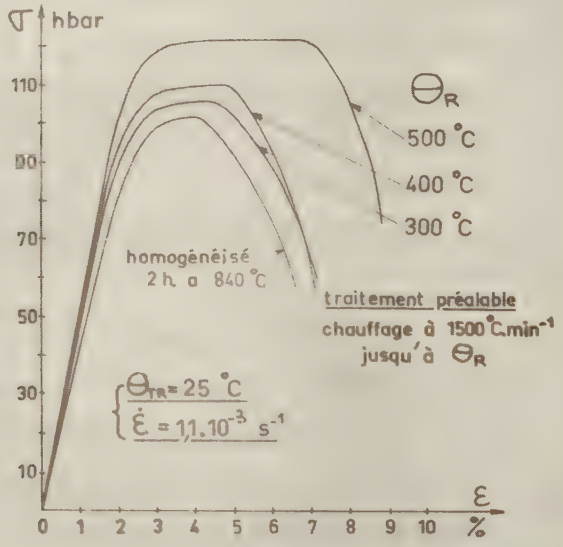


Fig. 106

FIGURE 105 - Courbes de traction à 25°C de l'acier maraging enregistrées aprés n cycles effectués entre 0 et 735°C à 300°C min^{-1}

FIGURE 106 - Courbes de traction à 25°C de l'acier maraging enregistrées aprés un chauffage à 1500°C min^{-1} jusqu'à différentes températures Θ_R

lattes, en ce sens que la déformation se trouve localisée dans des "bandes". En effet, cette répartition qui est à l'origine de la valeur élevée de la limite élastique, n'entraînerait pas une valeur importante du taux de consolidation $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$; de telle sorte que la striction, qui débute lorsque $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma$, apparaît dès les faibles déformations.

b) Traitements préalables entraînant la formation d'austénite de réversion

Des traitements de 24 heures à différentes températures de vieillissement (entre 495°C et 820°C) ont été effectués. Les résultats sont représentés sur les figures 102 et 103.

Sur la figure 102 sont regroupées différentes courbes de traction. La figure 103 résume les résultats déduits de ces courbes ; elle montre qu'en fonction de la température croissante, les caractéristiques de la résistance - σ_R, $\sigma_{E\,0,2}$, σ_E - varient parallèlement : elles diminuent régulièrement à partir de la température de revenu de 470°C ($\sigma_R \simeq 200$ hbar) jusqu'à celle de 655°C ($\sigma_R \simeq 100$ hbar), puis se stabilisent. Les caractéristiques de ductibilité ε_T et ε_R évoluent également de façon parallèle : elles augmentent de façon importante jusqu'aux températures de revenu de 630 - 655°C (ε_T passe de 4 à 15 %), puis décroissent rapidement (ε_T décroît de 15 à 7 %). Le pourcentage d'austénite résiduelle contenue dans les échantillons avant traction est également indiqué sur cette figure : il croît lorsque la température de revenu s'élève de 495 à 595°C, puis décroît entre 595°C et 695°C. On remarque donc principalement que :

- l'allongement passe par un maximum, bien que la résistance décroît continûment,
- le maximum d'austénite retenue ne correspond pas au maximum d'allongement,
- pour les revenus à 520 et 630°C, pour lesquels 20 % d'austénite environ sont retenus à la température ambiante, les valeurs de σ et de ε sont totalement différentes.

Pour interpréter l'évolution de ces courbes de traction, il faut tenir compte des deux phénomènes principaux qui interviennent au cours du revenu et que nous avons étudiés au chapitre II : la précipitation au sein de la phase martensitique et la formation d'austénite de réversion.

- lors de revenus à 495 et 520°C, il y a formation d'austénite de réversion entièrement stable à la température ambiante. Cette quantité d'austénite mise en évidence par diffraction X, difficilement chiffrable si Θ_R = 495°C (< 5 %), atteint par contre 20% pour 520°C. L'austénite moins résistante entraîne une augmentation de la ductibilité et un abaissement des valeurs des contraintes. Il se produit également une augmentation de la taille des précipités qui agit sur les propriétés à la traction dans le même sens que la présence d'austénite.

- lors du revenu à 595°C (température proche de A_s), en plus d'une quantité croissante d'austénite retenue, il y a début de coalescence des précipités sous la forme de phases du type Fe_2Mo, σ (Fe Mo). Ces deux paramètres entraînent parallèlement une augmentation de ε et une diminution de σ .

- après revenu à 630 et 655°C, la quantité d'austénite retenue à l'ambiante décroît légèrement parce qu'une faible partie de l'austénite formée au cours du traitement isotherme se retransforme en martensite lors du refroidissement succédant à ce traitement. Les précipités sont coalescés (fig. 104) et interviennent de moins en moins dans la résistance de l'acier.

Remarquons sur les courbes de traction (fig. 102) que ce taux de consolidation reprend pour ces deux températures à partir d'une certaine valeur de la déformation (voir points A sur les courbes correspondant aux échantillons traités à 630 et 655°C). Ce type d'anomalie a déjà été observé par P. LEGENDRE et X. WACHE (142) dans une étude antérieure. Cette augmentation de la consolidation a été reliée par les auteurs précités à la transformation $\gamma \longrightarrow M$ par déformation. Cette déformation permet à la charge à la rupture d'atteindre une valeur supérieure à celle de l'alliage homogénéisé (120 hbar), alors que l'allongement passe par un maximum (15 %). On se trouve donc dans le cas d'une austénite déformée à une température inférieure à celle du point M_D. On peut rapprocher ce résultat de ceux de I. TAMURA et al. (124) qui ont montré sur des alliages Fe-30,8 Ni, Fe-28,7 Ni-0,26 C, Fe-12,6 Ni-15,2 Cr qu'un maximum d'élongation était obtenu pour une déformation ayant lieu à une température située entre M_s et M_d.

- Lors de revenu effectué à 695°C, les précipités sont dissous et l'austénite formée pendant le maintien isotherme se transforme presque entièrement en martensite. Les valeurs de $\mathcal{E}$ et de σ sont voisines de celles obtenues pour l'alliage homogénéisé à plus haute température (24 heures à 820°C) et entièrement martensitique.

IV.2.1.2.- Après cyclage thermique

La figure 105 rassemble les courbes de traction enregistrées après 1, 2, 4 et 8 cycles effectués entre 0 et 735°C à 300°C.min^{-1}. Après un seul cycle, la charge à la rupture augmente sensiblement ; elle diminue ensuite légèrement tout en restant supérieure à celle de l'alliage homogénéisé et trempé tandis que l'allongement à rupture devient nettement plus important.

Ces évolutions sont liées, comme précédemment, au développement des deux phénomènes - formation de précipités ou de préprécipités et rétention d'austénite - qui ont des effets opposés sur les caractéristiques mécaniques.

Au premier cycle, l'augmentation de résistance s'explique par la formation de précipités durcissants au cours du chauffage sans qu'une grande quantité d'austénite soit retenue. (Cette augmentation de la résistance de l'acier au cours d'un simple chauffage effectué même à vitesse très rapide (1500°C.min^{-1}) que nous avons déjà montré par des mesures de dureté (fig. 39) est visualisée au cours des essais de traction sur la figure 106.)

Au cours des cycles suivants, la précipitation continue, mais la quantité d'austénite retenue croît rapidement (cf. fig. 73) et son effet devient prépondérant : la résistance décroît et l'allongement augmente.

La figure 107 compare les résultats obtenus pour deux vitesses de cyclage 1500 et 300°C.min^{-1} voisines de celles étudiées au chapitre III. Les résultats sont en relation directe avec la quantité d'austénite retenue. Pour la vitesse la plus élevée, la résistance croît pendant les deux premiers cycles car une quantité suffisante d'austénite n'est retenue

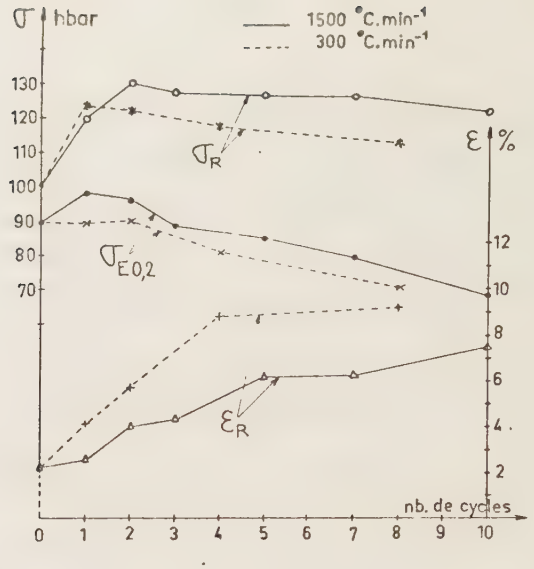


FIGURE 107 - Caractéristiques mécaniques de traction à 25°C de l'acier maragi
préalablement cyclé entre 0 et 735°C à 300°C min^{-1} et 1500°C min
exprimées en fonction du nombre de cycles

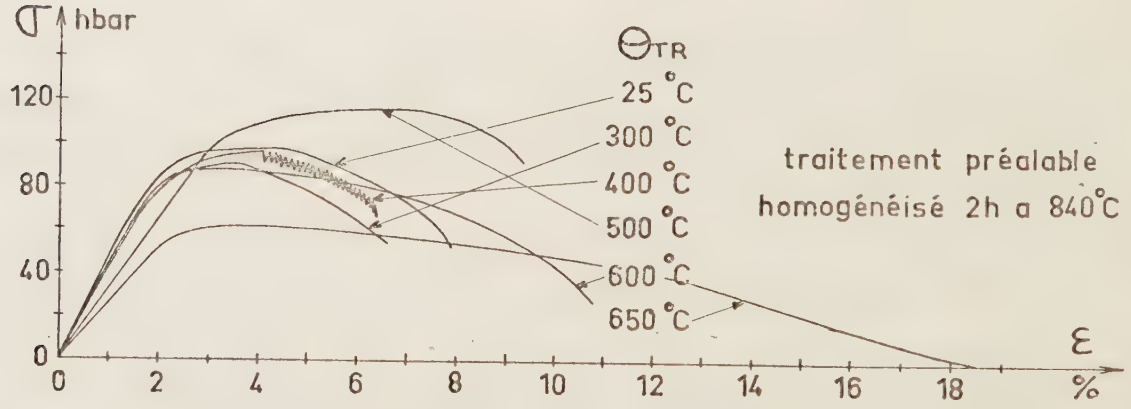


FIGURE 108 - Courbes de traction à différente températures de l'acier maragi
dans l'état adouci (homogénéisé 2 heures à 840°C)

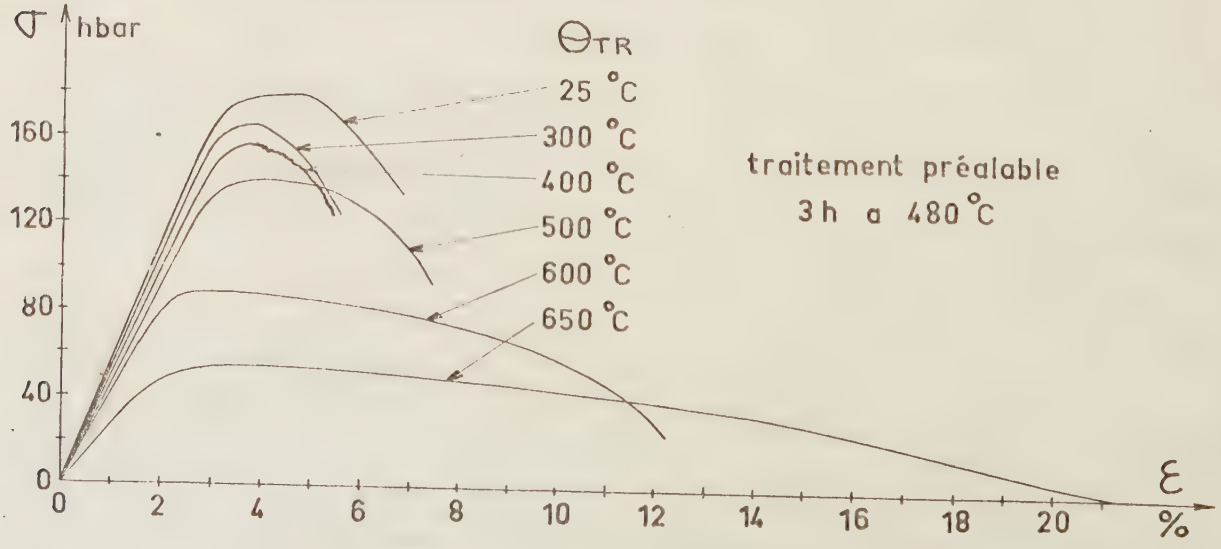


FIGURE 109 - Courbes de traction à différentes températures de l'acier maragin
dans l'état durci (3 heures à 480°C)

qu'à partir du troisième cycle ; de même, les valeurs de σ et de ε sont toujours respectivement plus élevées et plus faibles que pour la vitesse lente, car dans ce dernier cas la quantité d'austénite retenue est toujours plus notable.

Dans le cas des échantillons cyclés, on peut remarquer l'importance de la consolidation plastique ; ce fait semble lié à la structure en bandes alternées très imbriquées de martensite et d'austénite,dont les interfaces constituent des barrières pour la propagation des glissements. Mais nous pensons qu'intervient également la transformation de $\gamma \longrightarrow$ M par déformation plastique.

Cette transformation $\gamma \longrightarrow$ M par déformation plastique a été mise en évidence par J. P. THEVENIN et al. (96) ; ces derniers ont en effet montré que le laminage d'une structure biphasée (M + γ) obtenue par cyclage thermique d'une acier maraging de composition identique à celui que nous avons étudié conduisait à une structure entièrement martensitique. En outre , il faut citer les résultats de T. J. KOPPENAL (125) : en effet, ce dernier a étudié la déformation plastique d'alliages de type Fe-24 Ni-4 Mo-0,3 C après cyclage thermique entre - 196°C et différentes températures légèrement supérieures à A_f ($A_f \simeq$ 620°C). Le point M_D, qui pour cet alliage est situé en dessous de la température ambiante, devient supérieur à celle-ci par l'effet du cyclage thermique, la structure conférée étant alors mixte (M + γ). Cette élévation de la température de M_D est reliée par cet auteur

- au changement de composition dû à la précipitation de carbures,
- au durcissement de γ résultant du mécanisme de cisaillement de la transformation M $\longrightarrow \gamma$ au chauffage, sans qu'il soit possible de dire quel est le mécanisme prépondérant.

IV.2.2.- Essais de traction à chaud sur les états structuraux précédemment considérés.

IV.2.2.1.- Après maintien isotherme à différentes températures

a) Traitements préalables n'entraînant pas la formation d'austénite de réversion

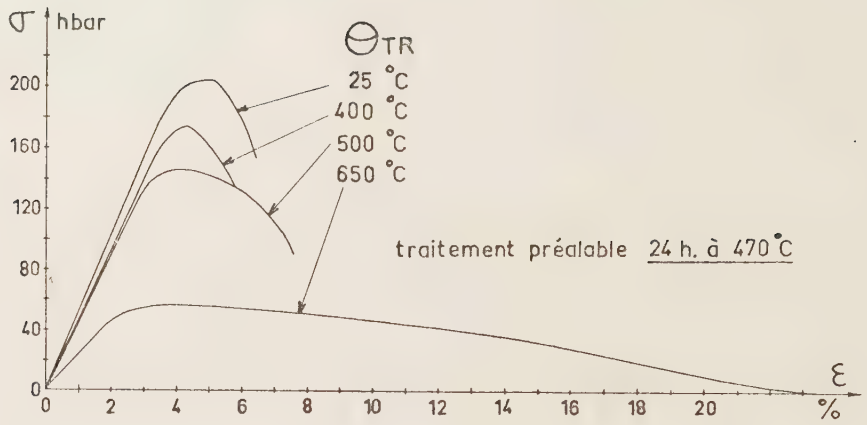


FIGURE 110 - Courbes de traction à différentes températures de l'acier maragin dans l'état durci (24 heures à 470°C)

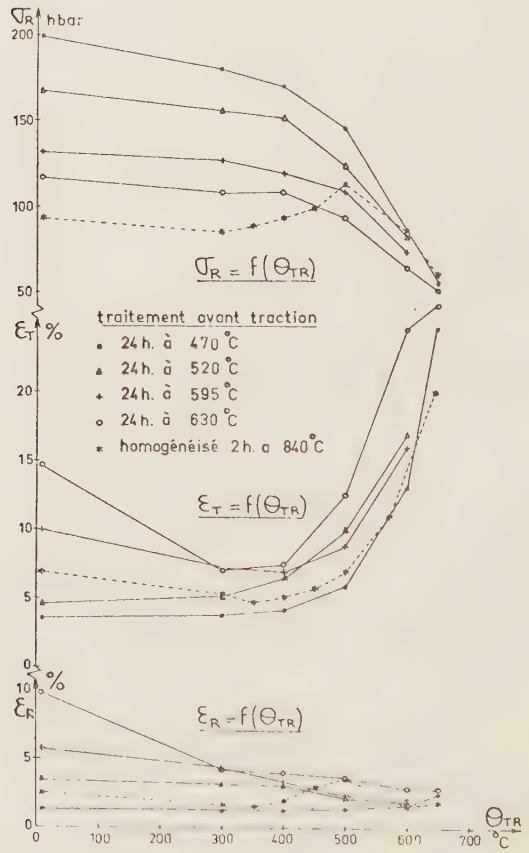


FIGURE 111 - Caractéristiques mécaniques de traction de l'acier maraging exprimées en fonction de la température de traction, aprés des traitements isothermes de 24 heures à différentes températures

La figure 108 regroupe les courbes de traction concernant l'acier homogénéisé 2 heures à 840°C puis trempé, donc de structure martensitique (douce). Ces courbes permettent de constater :

- pour les températures de traction de 300, 400 et 500°C, une évolution anormale en ce sens qu'une augmentation de la température de traction élève les valeurs de σ ; cette évolution est due au durcissement qui s'opère au cours de la montée à la température de traction (vitesse de chauffage = $300°C.h^{-1}$).

- pour les températures de traction de 600 et 650°C, une évolution normale en ce sens qu'une augmentation de la température de traction diminue σ et augmente ε_T. Il faut cependant remarquer la faible valeur de ε_R que l'on mesure lors de ces essais de traction ; cette faible valeur peut encore être reliée au faible coefficient de consolidation $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ du matériau qui dans ce domaine de températures voisines de A_s est devenu biphasé ($M + \gamma$).

- à 400°C, une série de crochets réguliers et de grande amplitude dans le domaine de la striction : il s'agit d'un phénomène PORTEVIN-LE CHATELIER que nous étudierons en détail au § IV.3. ; corrélativement il se produit une diminution sensible de l'allongement.

Les figures 109 et 110 concernent respectivement le comportement de l'acier préalablement vieilli soit 3 heures à 480°C, soit 24 heures à 470°C. Partant cette fois-ci de l'état durci, l'effet de la température sur les caractéristiques mécaniques de traction est celui attendu : diminution de σ et augmentation de ε . Nos résultats sont comparables à ceux de K. BUNGARDT et al. (126). On peut cependant remarquer que :

- à 400°C le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER existe encore (cependant très atténué) lorsque le vieillissement antérieur a été opéré durant 3 heures à 480°C ; il a déjà disparu si le traitement a été de 24 heures à 470°C.

- à 300 et 400°C, pour le traitement de 3 heures à 480°C, ε_R et ε_T sont légèrement plus faibles qu'à 25°C : ce comportement

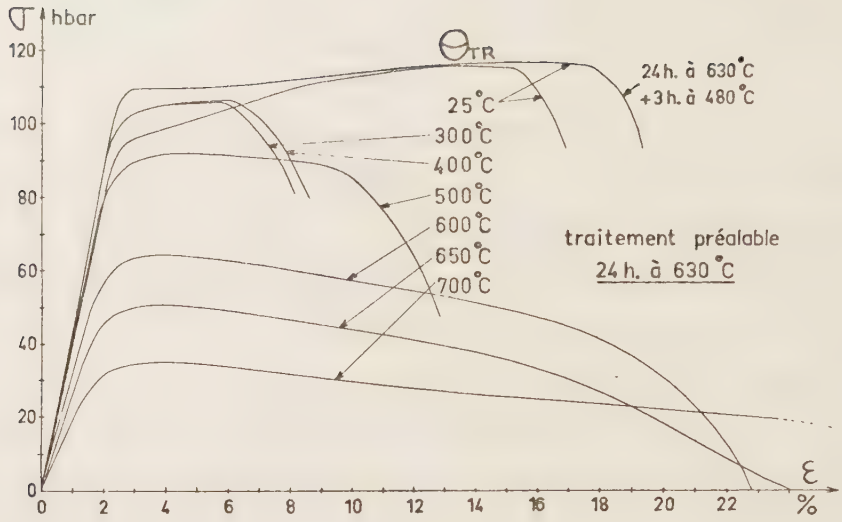


FIGURE 112 - Courbes de traction à différentes températures de l'acier maragin enregistrées aprés un traitement isotherme de 24 heures à 630°C (conduisant à une structure biphasée M + γ)

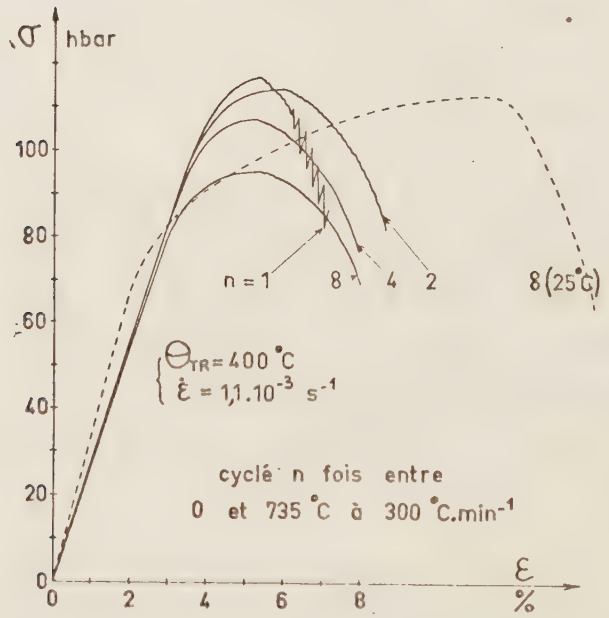


FIGURE 113 - Courbes de traction à 400°C de l'acier maraging, enregistrées aprés traitement de cyclage entre 0 et 735°C à 300°C min^{-1} (conduisant à une structure biphasée M + γ)

est à relier au phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER qui, dans le domaine de températures où il apparaît entraîne une diminution de $\mathcal{E}$.

- au-delà de 600°C, la diminution de σ et l'augmentation de $\mathcal{E}$ deviennent importantes, car à l'effet dû à ces températures de traction élevées, s'ajoute l'effet dû à la présence d'austénite formée parce que la température de traction est proche de celle de A_S.

b) Traitement préalable entraînant la formation d'austénite de réversion

La figure 111 résume les caractéristiques des courbes de traction enregistrées entre 25 et 650°C après maintien isotherme préalable de 24 heures à différentes températures. La figure 112 regroupe les courbes de traction enregistrées à différentes températures après traitement préalable de 24 heures à 630°C.

- en ce qui concerne σ_R, on observe une décroissance régulière de ce paramètre lorsque la température d'essai augmente ; cette chute s'accélère au-delà de 500°C en raison de la présence d'austénite de réversion, effet qui s'ajoute à celui de la température de traction. Cette accélération est d'autant plus sensible qu'il y a moins d'austénite retenue dans l'acier à la faveur du traitement préalable.

- en ce qui concerne les allongements :

. après traitement de 24 heures à 520°C, les courbes $\mathcal{E}_T$ et $\mathcal{E}_R$ ont une évolution analogue à celles de l'acier préalablement vieilli 24 heures à 470°C (ne contenant pas d'austénite résiduelle) : il y a augmentation régulière de $\mathcal{E}_T$ qui s'accélère au-delà de 500°C à cause de la formation d'austénite, tandis que $\mathcal{E}_R$ reste très faible.

. par contre, après traitement de 24 heures à 630°C, il y a tout d'abord une décroissance importante de $\mathcal{E}_T$ jusqu'à 300 - 400°C, puis une croissance normale avec la température croissante de traction ; $\mathcal{E}_R$ diminue d'abord rapidement jusqu'à 300 - 400°C, puis plus lentement pour les températures supérieures. Cette diminution sensible de l'allongement ne peut pas être attribuée au phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER qui n'est pas observé. Par suite la seule explication plausible semble être que la

température de 300°C se trouve supérieure à celle de M_D ; ainsi la consolidation plastique, qui à 25°C est principalement due à la transformation $\gamma \longrightarrow M$ par déformation, devient très réduite à 300°C puisque cette transformation n'est plus possible.

- les caractéristiques des courbes de traction après traitement préalable de 24 heures à 593°C sont comprises entre celles respectivement observées après traitements de 24 heures à 630°C et 520°C.

La différence de comportement en traction des échantillons traités 24 heures à 630°C ou 520°C, contenant une même quantité d'austénite résiduelle ($\simeq$ 20 %) , indique que la température de M_D doit être reliée à la composition de cette austénite comme l'a déjà suggéré T. J. KOPPENAL (125) : en effet, l'austénite de réversion formée dans le cas du traitement de 24 heures à 520°C qui est très riche en éléments d'addition (Mo, Ni, Ti) abaissant la température de M_S, a un point M_D dont la température est inférieure à 25°C ; tandis que pour le traitement de 24 heures à 630°C (température supérieure à celle du point A_S), il y a un début de réhomogénéisation de l'austénite qui devient moins enrichie en Mo, Ni, Ti et son point M_D se trouve alors à une température supérieure à 25°C.

IV.2.2.2.- Après cyclage thermique

La figure 113 montre les courbes de traction des mêmes échantillons que ceux de la figure 105, la température d'essai étant égale à 400°C.

- les valeurs observées pour σ_R décroissent d'autant plus que le nombre de cycles préalablement imposé a été plus grand ; pour un même nombre de cycles, elles sont inférieures à celles obtenues pour la température de traction de 25°C.

- l'allongement est nettement plus faible que lors des essais effectués à 25°C et il ne varie que très peu en fonction du nombre de

cycles. Nous avons, dans le cas des essais de traction à 25°C de ces échantillons cyclés thermiquement, attribué l'importance de la consolidation plastique à la transformation au cours de la déformation de l'austénite en martensite. Cette consolidation n'apparaissant pas dans le cas des essais de tractions à 400°C effectués sur ces mêmes échantillons, nous sommes conduits à relier l'augmentation de ductibilité observée entre les essais à 25 et 400°C , à la température de M_D qui doit être inférieure à 400°C.

- le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER se manifeste par des crochets importants, l'échantillon ayant subi un seul cycle ; il est encore visible, mais seulement sous la forme de petits crochets dans le cas de l'échantillon ayant subi 2 cycles ; il disparaît totalement pour un plus grand nombre de cycles (du moins pour la vitesse de traction mise en oeuvre). Les résultats seront repris au § IV.3.

IV.3.- Etude du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER

IV.3.1.- Caractéristiques du phénomène dans le cas de l'acier maraging (fig. 114).

Dans le cas de l'alliage considéré le phénomène P. L. C. est essentiellement caractérisé par l'apparition de gros crochets de grande amplitude très réguliers, dans la zone de striction. Avant ces gros crochets, mais toujours dans la zone de striction, peuvent apparaître de petits décrochements - un seul dans le cas de la figure 114 - en particulier dans le cas de tractions effectuées après une certaine durée de vieillissement préalable (fig. 123, 125).

Ces crochets oscillent entre deux courbes enveloppes pratiquement parallèles que l'on pourrait appeler "courbes de striction supérieure et inférieure". Le déclenchement d'un crochet correspond à un allongement brutal de l'éprouvette. Comme la machine utilisée est du type machine dure, elle enregistre une brusque diminution de force dF (trajet A_1 B_1). Le point représentatif remonte ensuite vers l'enveloppe supérieure suivant une courbe correspondant à une déformation plastique (trajet B_1 A_2) (127). Dans le cas de l'acier maraging, le phénomène débute toujours par une brusque diminution de la force F mesurée et l'allure

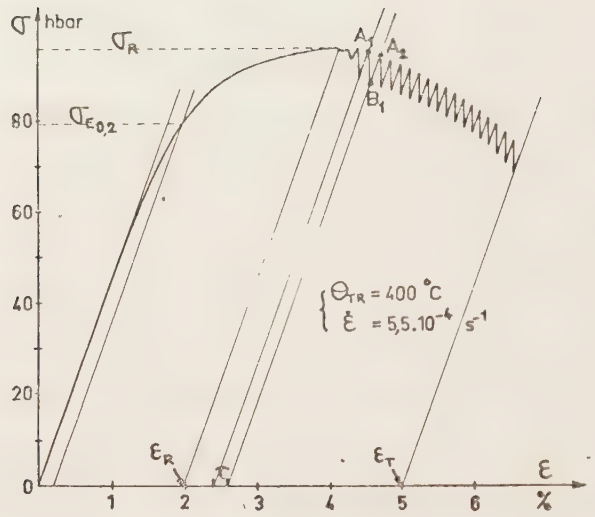


Fig. 114

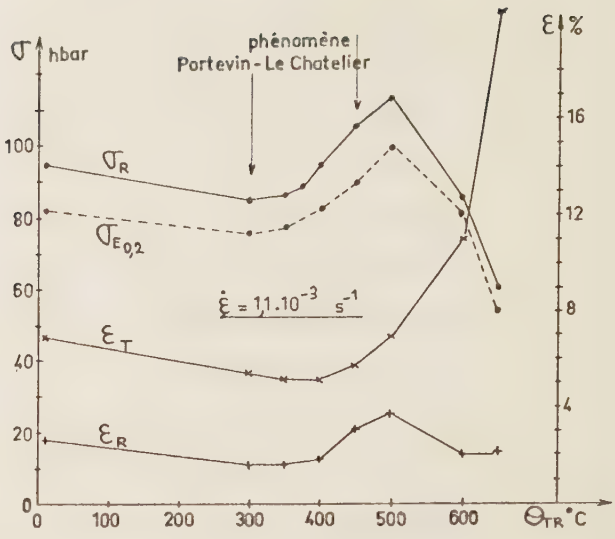


Fig. 115

FIGURE 114 - Courbes de traction à 400°C de l'acier maraging dans l'état adouci (homogénéisée 2 heures à 840°C) mettant en évidence un phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER

FIGURE 115 - Caractéristiques mécaniques de traction de l'acier maraging dans l'état adouci exprimées en fonction de la température de traction

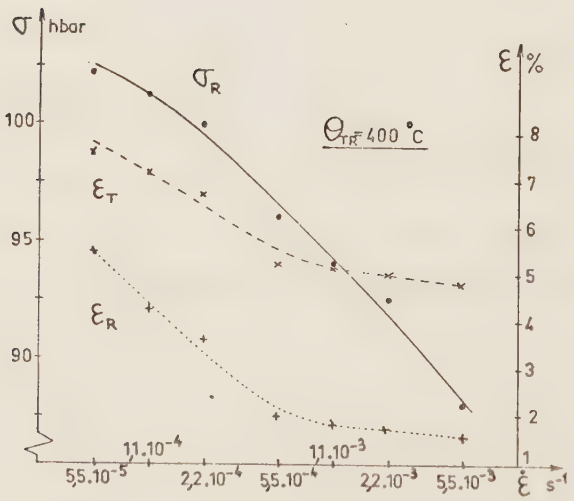


Fig. 116

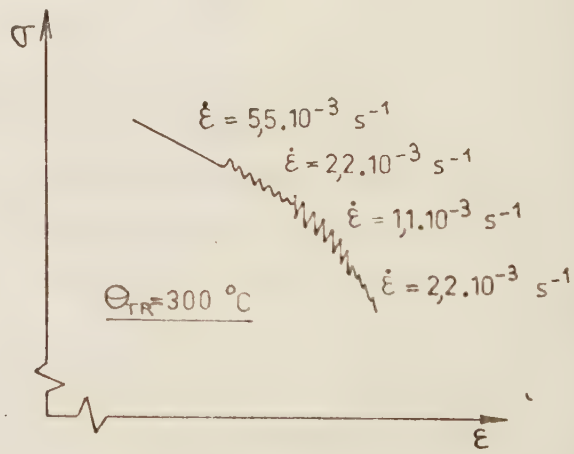


Fig. 117

FIGURE 116 - Caractéristiques mécaniques de traction à 400°C de l'acier marag dans l'état adouci, exprimées en fonction de la vitesse de tract

FIGURE 117 - Influence de changements de vitesses de traction instantannés su une courbe de traction, dans un domaine de température ou appara le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER

de la courbe montre que la courbe de striction normale est la courbe supérieure.

Chaque crochet peut être caractérisé par l'amplitude de la diminution de la force ΔF (A_1 B_1) rapportée à la force F exercée par la machine de traction juste avant le décrochement (point A_1). L'utilisation de ce rapport $\frac{\Delta F}{F}$ permet de ne pas tenir compte de la variation de section correspondant à la striction de l'éprouvette et ainsi de faire intervenir la contrainte appliquée ($\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta F/S}{F/S} = \frac{\Delta \sigma}{\sigma}$). $\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ est variable pour chaque crochet d'un même essai.

Les crochets étant très réguliers, chaque essai peut aussi être caractérisé par leur période τ . Pour des courbes différentes, les valeurs de ΔF et de τ évoluent dans le même sens : à une grande période correspond une grande valeur de ΔF, donc de gros crochets (en supposant que le module d'élasticité, ou pente de la partie élastique, ne varie sensiblement pas d'un essai à l'autre, ce qui est précisément le cas dans notre étude).

IV.3.2.- Influence de la température et de la vitesse de traction (acier homogénéisé préalablement 2 h à 840°C)

IV.3.2.1.- Sur σ et sur ε

L'influence de la température sur les caractéristiques des courbes de traction est représentée sur la figure 115. Cette figure reprend les courbes de traction de la figure 108. Pour une vitesse donnée, $\sigma_R = f(\Theta_{TR})$ est généralement une courbe décroissante. Dans le cas de l'acier maraging, une remontée très sensible de cette courbe est observée entre 300 et 500°C, domaine de températures dans lequel se déclenchent les crochets (300 à 450°C). La courbe $\sigma_{E\,0,2} = f(\Theta_{TR})$ a la même allure que celle de σ_R. La courbe $\varepsilon_T = f(\Theta_{TR})$ passe par un minimum vers 400°C, c'est-à-dire dans le domaine de températures où apparaissent les crochets de traction. La courbe $\varepsilon_R = f(\Theta_{TR})$ a la même allure que celle de ε_T jusqu'à 500°C puis les valeurs de ε_R diminuent. Ce dernier point a déjà été discuté plus haut (IV.2.2.1.a).

L'influence de la vitesse de traction sur σ_R est représentée

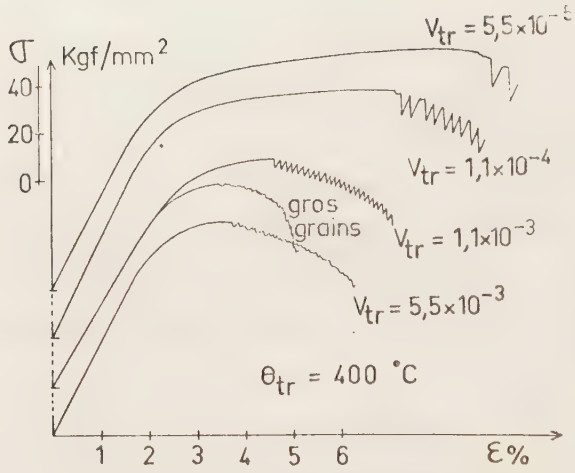


Fig. 118

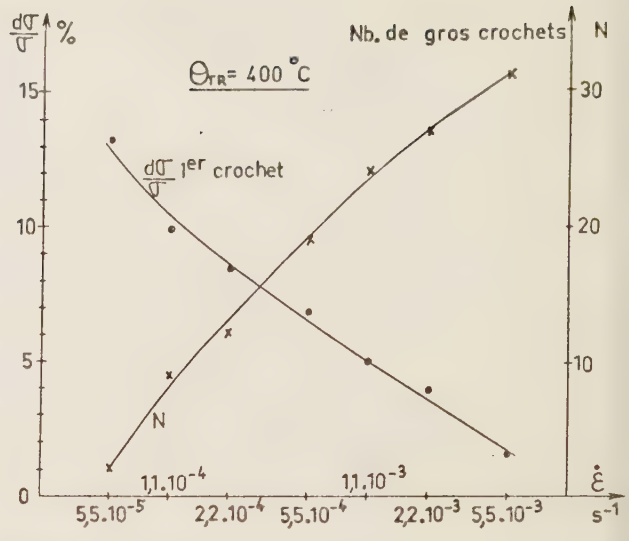


Fig. 119

FIGURE 118 - Influence de la vitesse de traction sur le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER (acier maraging dans l'état adouci déformé à 400°C)

FIGURE 119 - Variation de l'amplitude du premier crochet de traction ($\frac{d\sigma}{\sigma}$ 1er crochet) et du nombre de crochets (N) en fonction de la vitesse de traction (acier maraging dans l'état adouci déformé à 400°C)

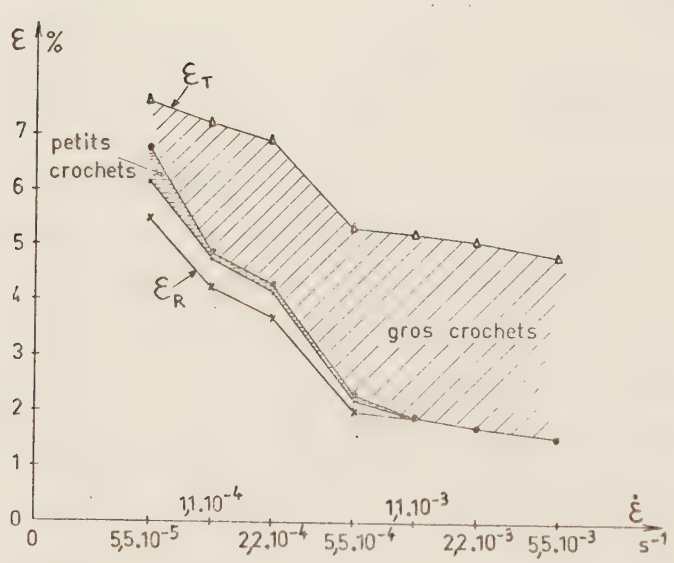


Fig. 120

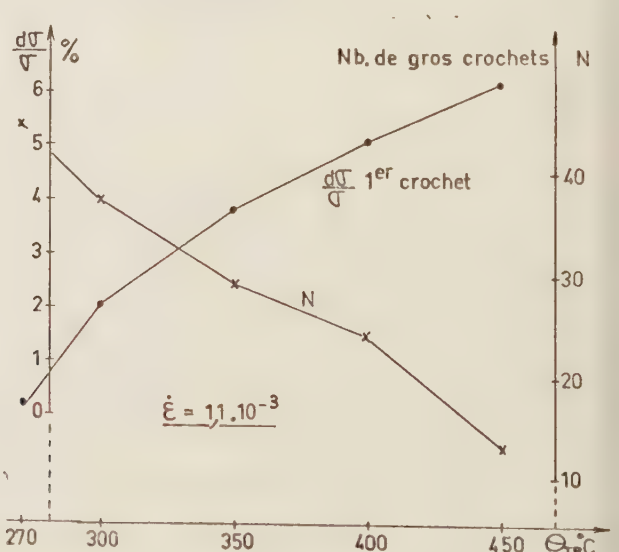


Fig. 121

FIGURE 120 - Allongements ε nécessaires pour voir apparaître sur les courbes de traction la striction (ε_R), les petits crochets, les gros crochets, la rupture (ε_T), exprimés en fonction de la vitesse de traction (acier maraging dans l'état adouci déformé à 400°C)

FIGURE 121 - Variation de l'amplitude du premier crochet de traction ($\frac{d\sigma}{\sigma}$ 1er crochet) et du nombre de crochets (N) en fonction de la température de traction (acier maraging dans l'état adouci déformé à $\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\ s^{-1}$)

sur la figure 116. Pour une température donnée de 400°C, située dans l'intervalle où apparaissent les crochets, la courbe $\sigma_R = f(\dot{\varepsilon})$ est une fonction décroissante de la vitesse ; pour vérifier cette variation, nous avons modifié la vitesse de traction instantanément au cours d'un essai de traction à 300°C (fig. 117) : on remarque bien qu'une diminution de la vitesse de traction augmente instantanément σ. L'influence de la vitesse sur la contrainte σ_R est donc inverse de celle exercée par la température.

IV.3.2.2.- Sur la forme et le nombre des crochets

a) Influence de la vitesse de traction

La figure 118 concerne diverses courbes de traction enregistrées à 400°C, à des vitesses différentes. On remarque tout d'abord que si l'on augmente la vitesse de traction, l'amplitude des grands crochets diminue tandis que leur nombre augmente : c'est ce que montre la figure 119 qui représente le nombre de gros crochets et le rapport $\frac{d\sigma}{\sigma}$ correspondant au premier crochet en fonction de la vitesse de traction à 400°C.

Les figures 118 et 120 révèlent aussi que pour les vitesses supérieures ou égales à $1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$, l'apparition des crochets coïncide avec le début de la striction tandis que pour des vitesses inférieures, la striction débute avant que de petits décrochements ne deviennent visibles et qu'enfin les gros crochets caractéristiques apparaissent. Il est possible que l'apparition des gros crochets déclenche la striction dans le cas des vitesses égales ou supérieures à $1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$.

b) Influence de la température

La figure 121 montre que l'influence de la température est inverse de celle de la vitesse. Ainsi, pour une vitesse donnée ($1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$), la courbe représentant les variations de $\frac{d\sigma}{\sigma}$ du premier crochet en fonction de la température d'essai montre que l'amplitude des crochets croît avec la température d'essai, tandis que la

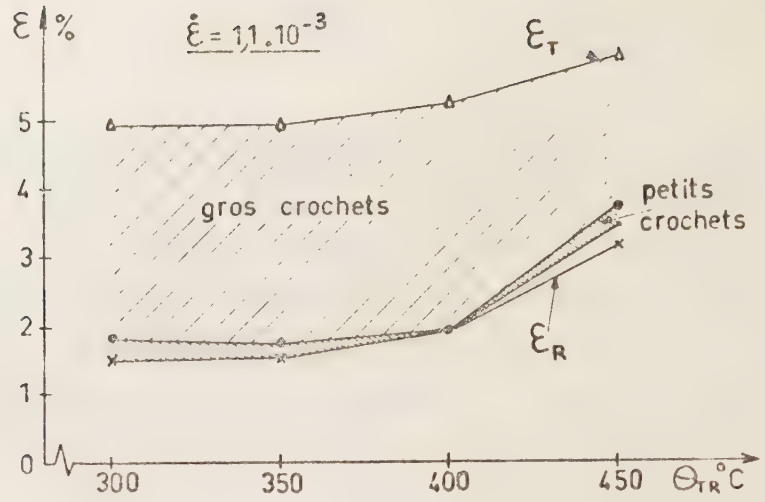


FIGURE 122 - Allongements ε nécessaires pour voir apparaître sur les courbes de traction, la striction (ε_R), les petits crochets, les gros crochets, la rupture (ε_T), exprimés en fonction de la température de traction (acier maraging dans l'état adouci déformé à $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$)

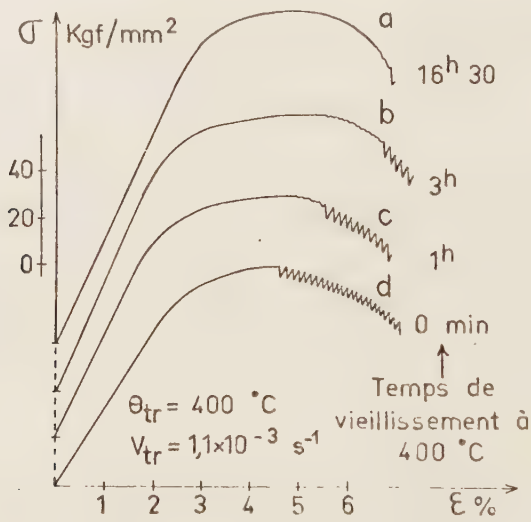


FIGURE 123 - Influence du temps de vieillissement à 400°C sur le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER (acier marging déformé à 400°C et à $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$)

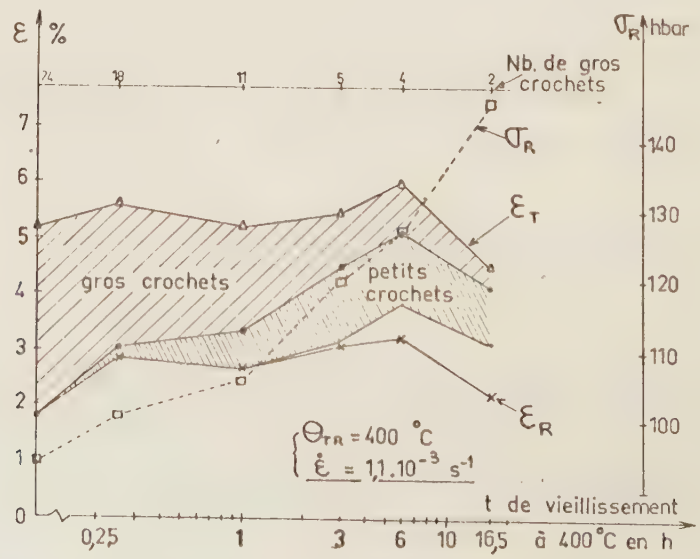


FIGURE 124 - Allongements ε nécessaires pour voir apparaître sur les courbes de traction (Θ_{TR} = 400°C, $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$), la striction ($\varepsilon_R$), les petits crochets, les gros crochets, la rupture (ε_T), exprimés en fonction du temps de vieillissement à 400°C

courbe N = f (Θ_{TR}) indique que le nombre des crochets décroît.

De même, l'étendue de la plage d'allongement où se manifestent les crochets diminue avec la température croissante (fig. 122) ; on remarque en outre que pour les températures de 300, 350 et 450°C, il y a un ou plusieurs petits décrochements avant l'apparition des gros crochets. Mais c'est uniquement pour la température d'essai de 450°C que les décrochements ne coïncident pas avec le début de la striction.

IV.3.3.- Influence du temps et de la température de vieillissement

IV.3.3.1.- Influence du temps de vieillissement

La figure 123 représente les courbes enregistrées après différents temps de maintien à 400°C avant que l'essai de traction soit effectué à cette même température ($\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$). La figure 124 résume les observations effectuées. On constate qu'il se produit un durcissement, caractérisé par l'augmentation de la charge de rupture σ_R, en fonction du temps de maintien. Par contre les valeurs des allongements ne varient que très peu. Pour les temps les plus longs, ce vieillissement tend à faire apparaître les gros crochets après une déformation de plus en plus importante ; cependant, ces gros crochets sont précédés par une zone de petits crochets. Pour les temps de vieillissement les plus longs, les décrochements sont postérieurs au début de striction de l'éprouvette.

IV.3.3.2.- Influence de la température de vieillissement

Différents essais de traction effectués avec la même vitesse $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$, mais cette fois-ci à 450°C, montrent (fig. 126) une augmentation plus rapide de σ_R et une disparition plus rapide des gros crochets de traction : il faut 15 minutes à 450°C pour obtenir le même résultat que celui constaté après 16 heures 30 de traitement à 400°C.

Les figures suivantes résument les résultats obtenus pour différentes températures. La figure 126 traduit la diminution du nombre des hachures de forte amplitude et celle de la plage d'allongement concernée en fonction du temps de vieillissement : ces phénomènes sont

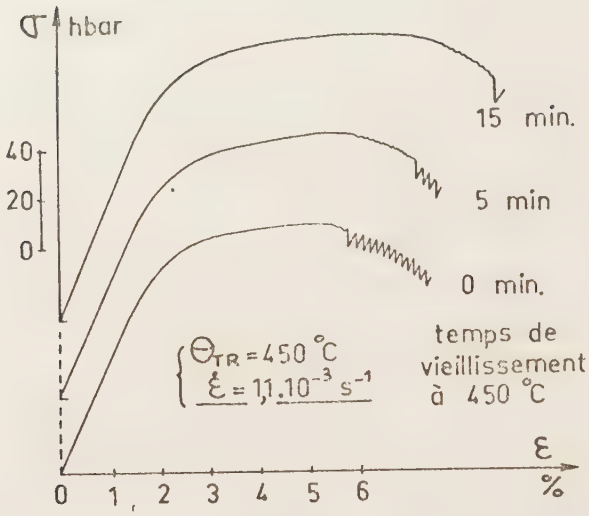


Fig. 125

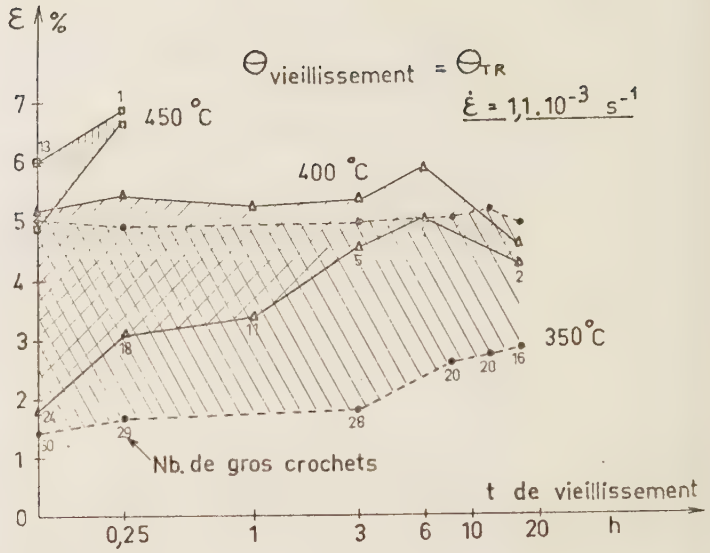


Fig. 126

FIGURE 125 - Influence du temps de vieillissement à 450°C sur le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER (acier maraging déformé à 450°C et à $\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\ s^{-1}$)

FIGURE 126 - Allongements ε nécessaires pour voir apparaître sur les courbes de traction ($\Theta_{TR} = \Theta_{vieillissement}$, $\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\ s^{-1}$) les gros crochets, exprimés en fonction du temps de vieillissement pour des températures de vieillissement (350, 400, 450°C)

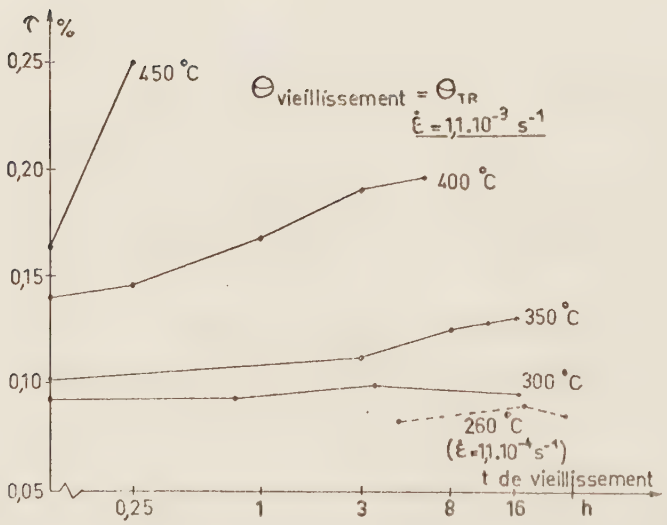


Fig. 127

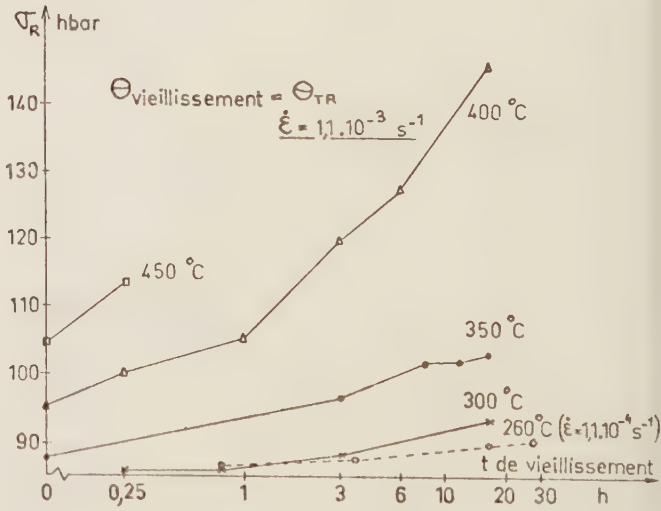


Fig. 128

FIGURE 127 - Amplitudes des gros crochets (caractérisées par leurs périodes τ exprimées en fonction du temps de vieillissement, pour différent températures de vieillissement ($\Theta_{TR} = \Theta_{vieillissement}$, $\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\ s^{-1}$)

FIGURE 128 - Résistances à la rupture (σ_R) exprimées en fonction du temps de vieillissement, pour différentes températures de vieillissement ($\Theta_{TR} = \Theta_{vieillissement}$, $\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\ s^{-1}$)

d'autant plus rapides que la température de traitement (et de traction) est plus élevée. La figure 127 montre les variations de l'amplitude des crochets de traction (caractérisée par leur période τ) en fonction de la température de vieillissement.

L'amplitude des gros crochets est d'autant plus grande que le temps et la température de vieillissement sont élevés. La figure 128 indique l'évolution de σ_R en fonction du temps de vieillissement pour les différentes températures de maintien étudiées.

On remarque alors qu'il y a similitude entre les variations de σ_R et l'évolution des crochets de traction. Par exemple, en fonction du temps de vieillissement :

- à 350°C, σ_R n'augmente que très peu ; dans ce cas le nombre de crochets diminue et leur amplitude augmente lentement.
- à 450°C, σ_R augmente rapidement et les crochets disparaissent alors au bout d'un temps de vieillissement très court.

IV.3.4.- Discussion et interprétation des résultats

Tous les résultats précédents indiquent que l'acier maraging est effectivement le siège d'un phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER. En accord avec certaines observations antérieures relatives à d'autres alliages (128, 129),

- le phénomène n'apparaît que dans une certaine gamme de températures et de vitesses de traction pour lesquelles on vérifie que $\frac{d\sigma}{d\Theta_{TR}} > 0$ et $\frac{d\sigma}{d\dot{\varepsilon}} < 0$ (fig. 115 et 116),

- la vitesse et la température de traction ont des effets contraires sur la forme des courbes et celle des crochets (130) : l'amplitude relative des crochets décroît quand $\dot{\varepsilon}$ augmente, tandis qu'elle croît quand Θ_{TR} augmente.

- en ce qui concerne l'influence de la dimension moyenne des grains, les observations antérieures (129) ont permis de conclure que les crochets ont d'autant plus tendance à être petits-et même à disparaître-que la taille des grains croît : un comportement similaire est observé

ici aussi quand la taille moyenne des grains austénitiques croît, ce qui entraîne une augmentation des dimensions des blocs de martensite. De fait sur la figure 118, si l'on compare les deux courbes de traction enregistrées pour la vitesse $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$, on constate que les crochets observés avec l'éprouvette recuite pendant 2 heures à 1400°C repérée "gros grains" sont beaucoup plus petits que dans le cas de l'échantillon traité 2 heures à 840°C.

Comme l'a montré J. CAISSO (127), le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER est une manifestation mécanique d'un phénomène physique ; toutes les études de ce phénomène physique ont pour base le freinage des dislocations. Le freinage a en général pour origine, soit les atomes interstitiels dans les alliages de structure cubique centrée, soit les atomes substitutionnels dans le cas des alliages de structure cubique à faces centrées.

- on pourra se reporter à la thèse de J. F. FRIES (130) pour trouver une synthèse des résultats concernant le phénomène P. L. C. dans le cas des systèmes cubiques centrés, ainsi que les calculs appliqués au cas des interventions des interstitiels C, N_2, O_2 avec la matrice de niobium.

- le phénomène P. L. C. dans les systèmes cubiques à faces centrées et donc l'interaction atomes en substitution $\leftrightarrow$ dislocations a particulièrement été étudiée par J. CAISSO (127), J. GUILLOT et al (131) principalement dans le cas des alliages Al -Mg.

Cependant, il faut noter que dans les matériaux cubiques à faces centrées, les atomes en insertion peuvent être également à l'origine d'un phénomène P. L. C. : c'est le cas par exemple du carbone dans le nickel (132). Inversement certaines études ont montré l'existence d'un phénomène P. L. C. dans des matériaux cubiques centrés essentiellement lié à la présence d'atomes substitutionnels ; à titre d'exemple, on peut citer le cas des solutions solides des alliages Fe-0,3 Nb, Fe-0,01 C-0,99 Nb-0,47 Mn-3,70 Al (133), Fe-1,86 Ti (134), Fe-3,4 Mo (135).

Dans le cas de l'acier maraging, dont la structure est martensitique de symétrie cubique centrée, on doit donc penser à priori à l'éventualité de :

· 1) L'influence des atomes de carbone et d'azote en insertion :

En effet des quantités très faibles en ces éléments sont responsables de l'effet P. L. C. en particulier dans les aciers doux (fragilité au bleu). Il a également été montré que la carbone est à l'origine des crochets de traction observés avec des alliages martensitiques du type Fe-21 Ni contenant de 0,015 à 0,12 % pds de carbone (136), ou avec des alliages martensitiques Fe-23 Ni-0,24 C (137) ; ces derniers résultats sont importants car les aciers maraging sont des alliages ayant pour base le système Fe-Ni.

Cependant pour ces alliages, la quantité de carbone effectivement en solution solide est un facteur prépondérant ; de fait dans le cas d'un alliage Fe-33 Ni martensitique par refroidissement à - 196°C ne contenant que 0,002 % de carbone, aucun phénomène P. L. C. n'est observé (138, fig. 129).

Il faut alors noter que le titane forme avec le carbone et l'azote des carbonitrures de titane (cf. fig. 25) qui vont réduire le pourcentage de carbone en solution solide de façon considérable (138). Ainsi P. DUBOTS (134) a observé des crochets de traction dans du fer, aucune discontinuité dans une Fe-0,12 Ti, et à nouveau des hachures pour les alliages Fe-1,86 Ti et Fe-3,14 Ti (Tous ces alliages contenant la même quantité de carbone et d'azote). Selon cet auteur :

- les hachures observées dans le cas du fer sont dues à l'interaction des atomes de carbone et d'azote avec les dislocations,
- la disparition des hachures dans l'alliage Fe-0,12 Ti est reliée au piégeage des atomes de carbone et d'azote par le titane sous la forme de carbures ou de nitrures de titane.
- les hachures qui apparaissent dans les alliages contenant un pourcentage de titane supérieur à 0,12 % sont attribuées à l'interaction des atomes substitutionnels de titane (qui ne se trouvent pas piégés sous forme de carbures ou de nitrures) avec les dislocations.

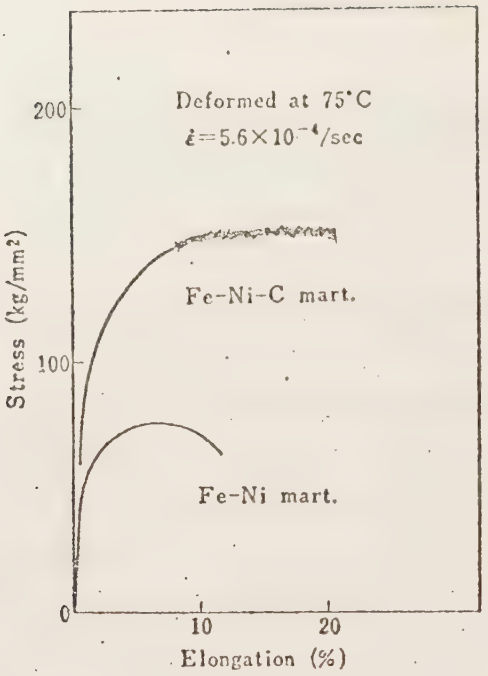


Fig. 129

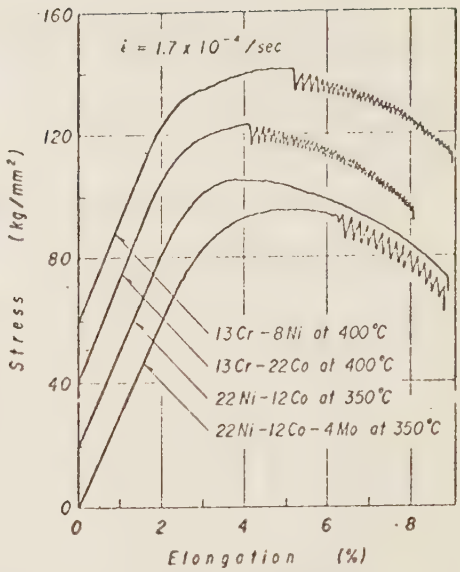


Fig. 130

FIGURE 129 - Courbes de traction de deux alliages martensitiques (Fe - 23 Ni - 0,24 C et Fe - 33 Ni) d'aprés I. TAMURA et al. (Ref. 137)

FIGURE 130 - Courbes de traction de différents alliages montrant un phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER (à l'exception du Fe - 22 Ni - 12 Co) d'aprés Y. TOKUNAGA et al. (Ref. 139)

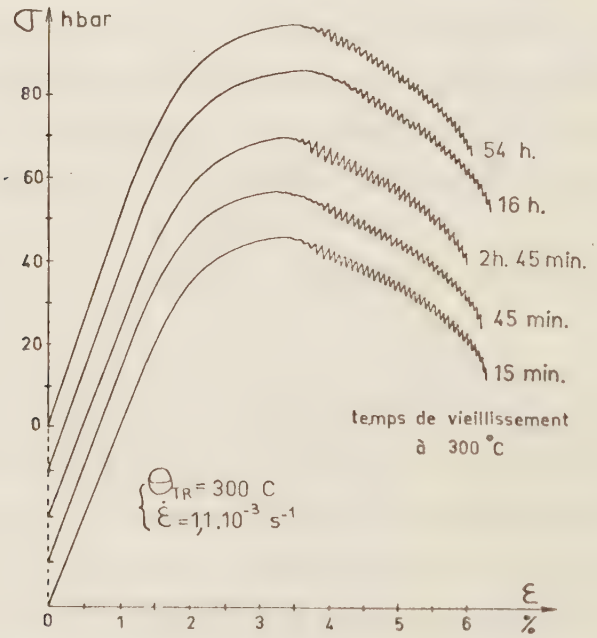


FIGURE 131 - Courbes de traction à 300°C de l'acier maraging pour différents temps de vieillissement

D'après ces résultats, dans le cas de l'acier maraging étudié, la quantité de titane ajouté (soit 0,59 %) est donc suffisante pour piéger les interstitiels présents.

· 2) L'influence des atomes substitutionnels présents (Ti, Mo, Al...) :

Nous avons déjà cité précédemment des exemples d'alliages cubiques centrés à base fer dans lesquels les atomes substitutionnels sont à l'origine du phénomène P. L. C. observé. Dans le cas précis des aciers de type maraging, il faut signaler les résultats de Y. TOKUNAGA et al. (139) qui ont obtenu des courbes de traction analogues à celles que nous avons enregistrées avec l'acier maraging, pour des alliages Fe-13 Cr-8 Ni, Fe-13 Cr-22 Co, Fe-22 Ni-12 Co-4 Mo (fig. 130). Ces auteurs supposent que les crochets sont dus à la migration des atomes de chrome ou de molybdène vers les dislocations.

Il faut en effet remarquer que le phénomène P. L. C. dans l'acier maraging apparaît dans le domaine de températures où un durcissement devient effectif et ceci attire notre attention sur l'élément principal responsable du durcissement, c'est-à-dire le molybdène. Les zones à base de Mo ne sont pas en elles-mêmes à l'origine du phénomène P. L. C. puisque ce phénomène est observé dès 300°C pour $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$ (fig. 131) et même 260°C pour $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-4}\ s^{-1}$, températures pour lesquelles le durcissement de l'acier est très faible (fig. 128) . C'est donc à une interaction atomes de molybdène en solution solide $\longleftrightarrow$ dislocations qu'il faut penser.

Pour éliminer l'effet des éléments secondaires contenus dans l'acier industriel tels que le titane, le cuivre et l'aluminium, nous avons effectué des tractions sur des alliages de composition simplifiée, tout d'abord quaternaires Fe-Ni-Co-Mo.(fig. 132 a), puis ternaires Fe-Ni-Mo (fig. 132 b) à basse teneur en carbone et azote ($<$ 36 ppm). Les essais montrent que le comportement de ces alliages est le même que celui de l'acier industriel : des crochets larges et réguliers apparaissent, une diminution de la vitesse repousse les crochets vers les plus grands allongements et augmente leur amplitude, un vieillissement de 3 heures à 480°C augmente la charge à la rupture et fait pratiquement disparaître le phénomène P. L. C.

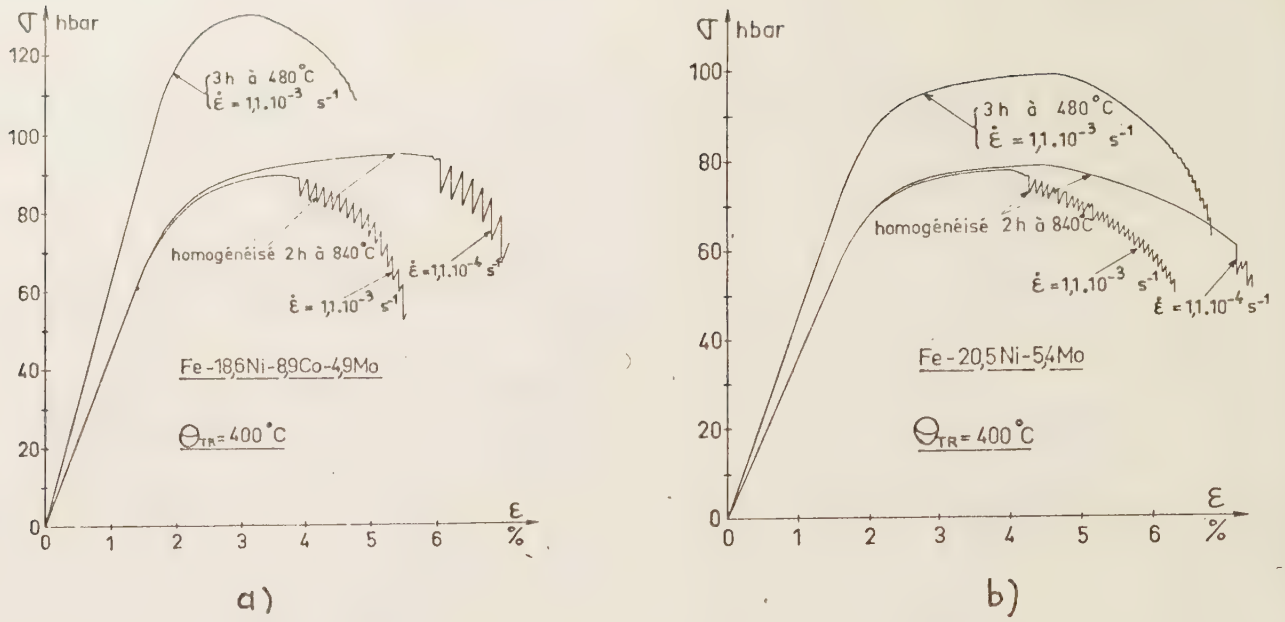


FIGURE 132 - a) Courbes de traction à 400°C de l'alliage synthétique Fe Ni Co dans l'état durci (3 heures à 480°C) et dans l'état adouci (homogénéisé 2 heures à 840°C)
b) Courbes de traction à 400°C de l'alliage synthétique Fe Ni Mo dans l'état durci (3 heures à 480°C) et dans l'état adouci (homogénéisé 2 heures à 840°C)

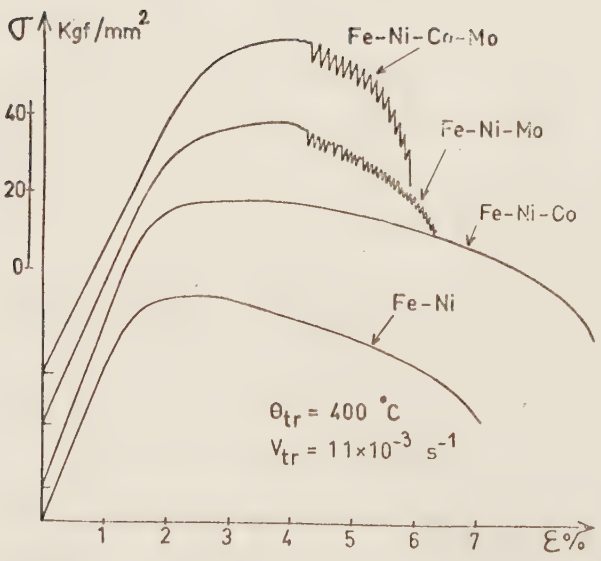


Fig. 133

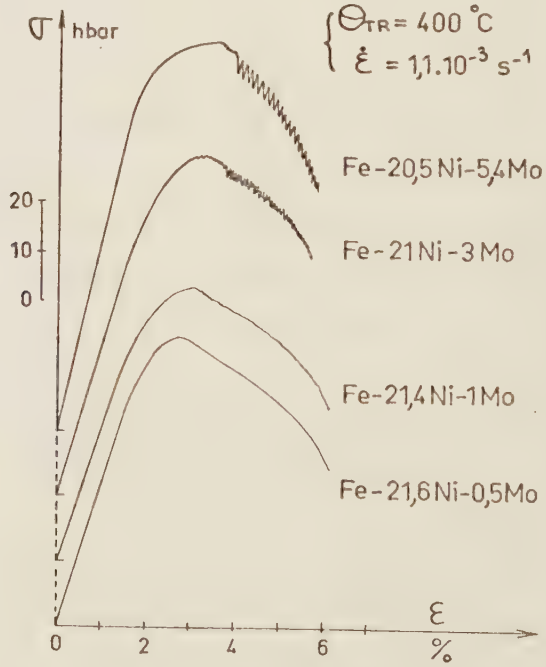


Fig. 134

FIGURE 133 - Courbes de traction à 400°C de différents alliages à base Fe Ni, montrant l'influence du molybdène sur l'apparition du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER

FIGURE 134 - Courbes de traction à 400°C d'alliages Fe Ni Mo à teneur croissan en molybdène, montrant l'influence du molybdène sur l'apparition du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER

Pour déterminer l'influence des autres éléments (Ni, Co), des courbes de traction d'alliages Fe-Ni-Co et Fe-Ni ont été tracées dans les mêmes conditions ($\dot{\varepsilon} = 1{,}1\ 10^{-3}\ s^{-1}$ et $\Theta_{TR} = 400°C$) que celles des alliages Fe-Ni-Co-Mo et Fe-Ni-Mo (fig. 133) : les crochets n'apparaissent, ni dans l'alliage Fe-Ni-Co, ni dans l'alliage Fe-Ni. Seul le molybdène joue donc un rôle dans l'apparition des crochets de traction.

Pour confirmer l'influence de cet élément, quatre alliages ont été préparés , contenant des pourcentages croissants de molybdène (0,5 - 1 - 3 - 5,4 %), le rapport $\frac{Ni}{Fe}$ étant maintenu constant et égal à $\frac{21{,}66}{68{,}34} \simeq 0{,}32$. Des essais de traction ont ensuite été effectués, toujours dans les mêmes conditions (fig. 134)

- la courbe de l'alliage à 0,5 % de Mo reste lisse.
- pour l'alliage à 1 % de Mo, de très petites oscillations apparaissent dès le début de striction.
- pour l'alliage à 3 % de Mo, ces oscillations se transforment en gros crochets.
- ces crochets voient leur taille encore augmenter lorsque le pourcentage de molybdène atteint 5 %.

Le molybdène est donc bien l'élément qui est principalement à l'origine du phénomène P. L. C. dans les aciers maraging, lequel relève d'une interaction atomes en substitution ⟷ dislocations.

Concernant cette interaction, rappelons que :

- celle-ci a été mise en évidence dès 280°C par frottement interne par S. V. GRACHEV et al. (81) (leurs résultats ont été exposés en détail au § III.2.1.3.).
- nous avons, pour une température voisine de 240°C, associé cette interaction à un premier pic A en analyse thermique différentielle,
- la température la plus basse pour laquelle nous ayons obtenu le phénomène P. L. C. en réduisant $\dot{\varepsilon}$ est de 260°C, température très voisine des deux points cités précédemment,
- A. F. YEDNERAL et al. (55, 82) ont montré qu'il était possible que la formation de zones soit précédée par un phénomène de "strain-aging" pour expliquer le durcissement quasi-instantané qui apparaît au cours

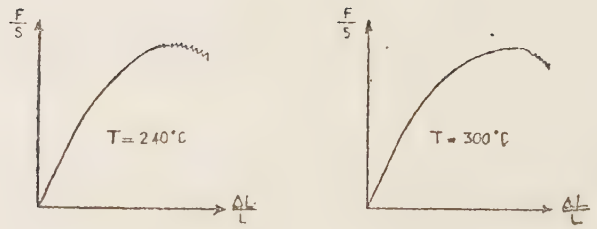


FIGURE 135 - Aspects du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER dans un alliage ordonné Fe_3 Al, d'aprés P. MONTURAT et al. (Ref. 140)

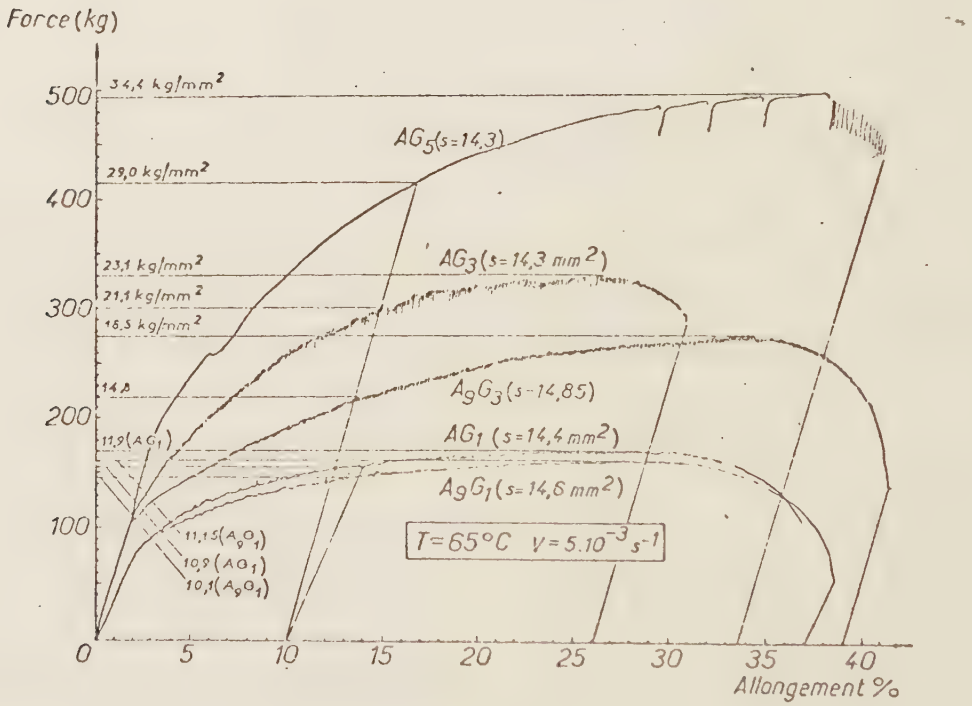


FIGURE 136 - Aspects du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER dans différents alliages Al - Mg, d'aprés J. CAISSO (Ref. 127)

d'un simple chauffage (cf. § II.2.1.2.b et III.2.2.). Le phénomène P. L. C. est une confirmation de ce "strain-aging" sous sa forme dynamique.

La disparition des gros crochets après vieillissement, ou plutôt le fait qu'ils n'apparaissent qu'après un allongement ε_m de plus en plus grand lorsque la durée du vieillissement augmente, doit être relié à la formation des zones et précipités à base de molybdène qui se forment au cours de ce vieillissement. Du fait de cette évolution, il y a de moins en moins de molybdène en solution solide et les crochets peuvent disparaître complètement lorsque tout le soluté est bloqué sous forme de précipités (alliage durci au maximum - 24 heures à 470°C - montrant dans tous les cas une courbe lisse). De même, on peut justifier l'existence de crochets de plus faible amplitude lorsque la concentration du molybdène en solution solide diminue (alliage Fe-21,4 Ni-1 Mo fig 134, alliage 3 heures à 480°C fig. 132 a et b).

Cependant l'évolution considérée ne permet pas d'interpréter la reprise de gros crochets après un allongement ε_m croissant en fonction du temps de vieillissement croissant (fig. 123)

Pour expliquer ce dernier point, nous nous reporterons aux résultats de Mme J. GUILLOT et al. (131) sur les Al-Mg (du type AG 4,4-AG 8) déformés à température supérieure à la température ambiante ; ces auteurs ont montré que la densité de dislocations mobiles est décroissante au cours de l'écrouissage par le blocage des dislocations sur les préprécipités et qu'il s'en suit une augmentation de ε_m quand la température augmente et quand $\dot{\varepsilon}$ diminue. C'est ce que nous constatons effectivement (fig. 120 - 122 - 126).

Un des caractères particuliers de l'effet P. L. C. dans le cas des aciers maraging, est que cet effet n'apparaît que dans la zone de striction avec des crochets très réguliers et facilement dénombrables. De tels crochets ont été observés dans des alliages très différents :

- par P. MOUTURAT et al. (140) qui ont montré dans le cas de l'alliage ordonné Fe_3Al "des hachures peu nombreuses existant seulement à partir de la striction" (fig. 135).
- par J. CAISSO (127) dans le cas d'un alliage AG 5 déformé par traction à 65°C à $5,10^{-3}$ s^{-1} (fig. 136). Nous avons également obtenu

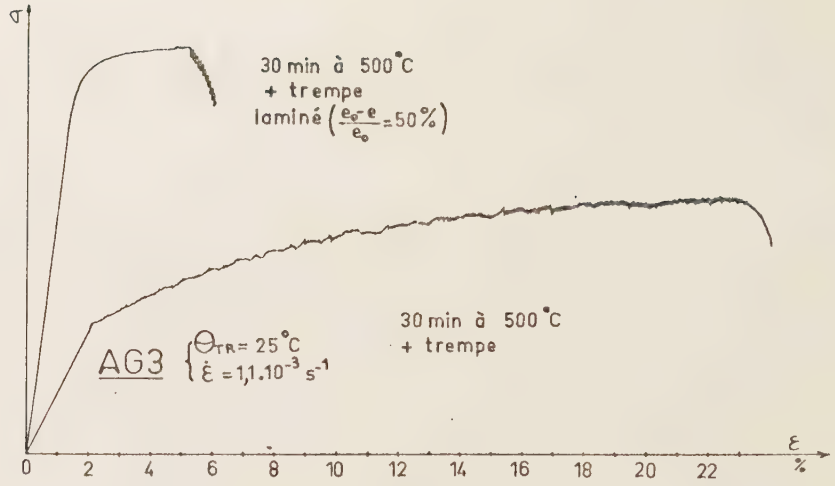


FIGURE 137 - Aspects du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER dans un alliage Al - 3 Mg

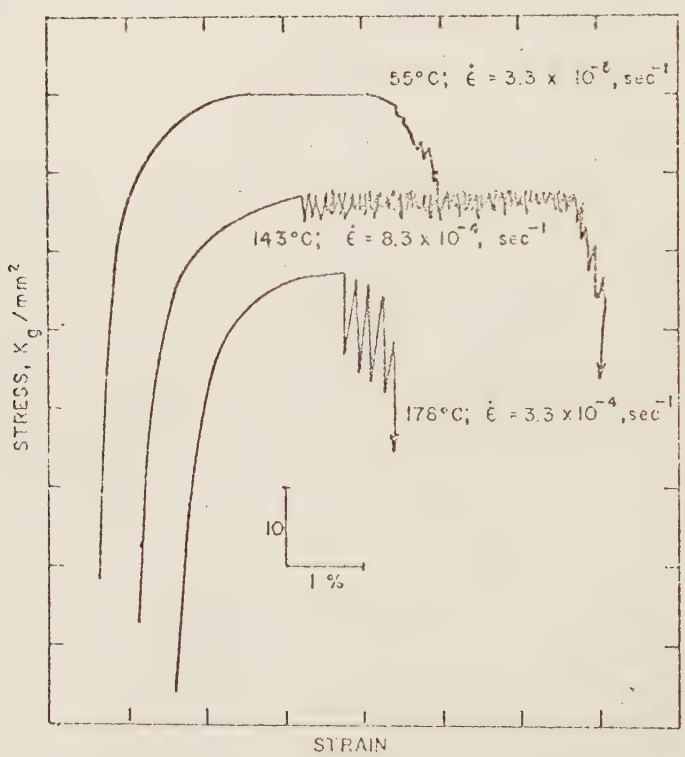


FIGURE 138 - Aspects du phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER dans un alliage martensitique Fe - 21 Ni - 0,08 C, d'aprés M.J. ROBERTS et al. (Ref. 136)

sur un AG 3, déformé à l'ambiante à $1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$, mais écroui préalablement par laminage, de tels crochets de traction uniquement dans la zone de striction (fig. 137). Dans le cas des Al-Mg, il s'agit d'une interaction substitutionnels (Mg)↔dislocations et ces courbes ne sont que deux cas particuliers parmi tous les autres cas où le phénomène débute toujours avant la striction.

- par M. J. ROBERTS et al. (136) précédemment cités, dans le cas de l'alliage Fe-21 Ni-0,08 C (déformé à 178°C et $\dot{\varepsilon} = 3{,}3\ 10^{-4}\ s^{-1}$ fig. 138). Dans cet exemple, le carbone en insertion est responsable du phénomène. Mais il faut remarquer que pour les autres conditions de température et de vitesse de traction, les hachures apparaissent avant le début de la striction.

Ce caractère particulier des crochets de traction ne renseigne donc pas sur le mécanisme du phénomène P. L. C. Il semble plutôt que le mode de déformation dans la zone de striction (qui s'accompagne d'une augmentation rapide de la contrainte et de la vitesse de déformation) a pour conséquence sur le phénomène P. L. C. de se traduire par de gros crochets réguliers. La localisation du phénomène P. L. C. dans la zone de striction peut être due à deux origines :

- une valeur importante de ε_m est nécessaire pour déclencher le phénomène et comme l'allongement réparti ε_R est toujours très faible dans l'acier maraging, ε_m est toujours supérieur ou égal à ε_R.
- des contraintes importantes sont nécessaires.

Il nous est impossible d'aller plus loin dans l'interprétation du phénomène, car les calculs habituellement faits dans l'étude du P. L. C. sont impossibles ici parce que le phénomène se déclenche dans la zone de striction ; ainsi, les paramètres-contrainte et vitesse de déformation- sont inconnus.

IV.4.- Conclusion du chapitre IV

1) Les essais de traction ont montré que les propriétés mécaniques de résistance et d'allongement étaient naturellement fonction de

la compétition existant entre la formation de précipités dans la matrice martensitique (conduisant à un durcissement), et la formation d'austénite (conduisant à un adoucissement).

2) Nous avons pu également constater, que l'austénite retenue après traitement isotherme ou cyclage thermique était susceptible de se transformer en martensite au cours de la déformation, en particulier à la température ambiante.

3) Enfin le phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER mis en évidence est dû à l'interaction du molybdène avec les dislocations. Ce phénomène apparaît à des températures aussi basses que 260°C et confirme indirectement l'importance de cet élément dans les transformations structurales apparaissant avant A_s, telles que nous les avons étudiées dans les chapitres précédents.

Remarquons que le cas des échantillons cyclés thermiquement est particulièrement intéressant puisque leur microstructure est très fine (bandes alternées de martensite et d'austénite), alors que de gros précipités coalescés apparaissent dans les alliages biphasés M + γ après traitement isotherme. Ainsi, dans le cas des échantillons cyclés, la combinaison des deux propriétés,

- distribution fine de γ dans la martensite,
- transformation de γ induite par la déformation,

a conduit récemment S. D. ANTOLOVICH et al. (145) à préconiser un traitement de cyclage thermique pour augmenter la résilience et la résitance à la propagation des criques de fatique. Le cyclage effectué à 20°C.min^{-1}, avec un maintien de 2 minutes à la température de cyclage, entre 20°C et 825°C (A_f = 780°C) conduit à une augmentation de K_{1c} allant jusqu'à 52 %.

CONCLUSION

Ce travail a permis de contribuer à la connaissance des transformations structurales susceptibles de se développer au sein de l'acier maraging industriel au cours de traitements thermiques isothermes ou anisothermes, sous les aspects suivants : nature et cinétique de ces transformations, évolution des microstructures et des propriétés mécaniques de traction qui en résultent.

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en oeuvre : dilatométrie, thermorésistivité, analyse thermique différentielle, thermomagnétométrie, microscopie optique à chaud, microscopie électronique sur lames minces, diffraction et diffusion aux petits angles des rayons X, traction. La nature industrielle de l'acier étudié, comportant un nombre important d'éléments d'additions , a compliqué l'interprétation des phénomènes observés et rendu nécessaire la réalisation d'essais comparatifs sur des alliages de formulation plus simple tels que Fe - Ni - Co - Mo et Fe - Ni - Mo.

Les principaux résultats que nous avons obtenus peuvent être ainsi résumés :

1) Au cours de traitements isothermes appliqués à la phase martensitique nous observons successivement, en fonction d'un temps de maintien croissant, des phénomènes de précipitation puis la formation d'austénite de réversion.

2) Le phénomène de précipitation procède en un ou deux stades suivant la température à laquelle le vieillissement est effectué et la cinétique de chaque stade obéit à la relation de JOHNSON-MEHL :
$y = 1 - \exp (- kt)^n$.

- le premier stade est observé à des températures inférieures

à 420°C. Il correspond à la formation - au sein de la matrice martensitique - de zones constituées en tout ou partie d'atomes des éléments responsables du durcissement de l'acier (en particulier le molybdène) ; la taille de ces zones augmente en fonction du temps de vieillissement pour atteindre un rayon de giration de quelques dizaines d'angströms. L'énergie d'activation correspondante est très faible ($\simeq$ 15 kcal. moles^{-1}) et suggère un mécanisme de diffusion dans les dislocations.

- le second stade est observé à des températures supérieures à 495°C. Il correspond à la germination suivie de croissance de précipités du type Ni_3 Mo, $(Fe\ Ni)_2$ Mo, Ni_3Ti... L'énergie d'activation correspondante est de 70 kcal. mole^{-1}, donc voisine de celle de la migration en volume du molybdène et du titane dans le fer α. Pour les temps les plus longs et les températures les plus élevées, ces précipités coalescent pour former des précipités observables en microscopie électronique, du type phases en Laves.

- aux températures intermédiaires, entre 420 et 495°C, les deux stades se développent successivement, le second apparaissant d'autant plus rapidement que la température est élevée.

3) La formation d'austénite de réversion débute après que le phénomène de précipitation se soit opéré , parallèlement à la coalescence des précipités sous forme de phases de Laves. Ce phénomène se produit en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée. Cette austénite est stable à l'ambiante parce qu'elle est enrichie en éléments tels que le nickel et le molybdène qui abaissent la température de son point M_s. Elle apparaît aux joints de lattes, ou en leur sein sous la forme de petits domaines maclés ou non maclés. Il existe des relations d'orientation entre l'austénite de réversion et la matrice martensitique : ces relations sont voisines de celles trouvées respectivement par KURDJUMOV - SACHS et NISHIYAMA - WASSERMANN. L'énergie d'activation correspondant à la formation de la phase austénitique est voisine de 40 kcal. mole^{-1}. Cette valeur faible vis à vis des valeurs des énergies d'activation de d'hétérodiffusion ou de l'autodiffusion des éléments en présence s'explique par la formation de l'austénite à partir des précipités formés auparavant, ce qui ne nécessite que des processus de diffusion à courte distance.

4) Lors d'un chauffage anisotherme, avant d'atteindre le point A_s, il y a formation d'amas, de zones ou de précipités (suivant la vitesse de chauffage mise en oeuvre) à base de molybdène, qui conduisent à une hétérogénéité de composition de la phase martensitique avant la transformation $M \longrightarrow \gamma$ proprement dite. Cette hétérogénéité est d'autant plus faible que la vitesse de chauffage est plus élevée, mais subsiste jusqu'à des vitesses de l'ordre de 200°C s^{-1}. Plus précisément :

- à 300°C.h^{-1}, l'hétérogénéité est suffisamment importante pour que la transformation $M \longrightarrow \gamma$ s'effectue en deux étapes correspondant aux transformations successives de deux phases M_r et M_p respectivement enrichies et appauvries en molybdène, nickel, titane, et résultant de l'évolution préalable de la martensite. Les transformations des deux martensites M_r et M_p se font suivant un mécanisme prépondérant de diffusion

- à 1000°C.min^{-1} la phase martensitique de départ devient encore hétérogène avant que ne débute la transformation $M \longrightarrow \gamma$; cependant cette hétérogénéité est faible et très localisée de sorte que la transformation austénitique s'effectue alors en une seule étape, suivant un mécanisme prépondérant de cisaillement la contribution des mécanismes diffusionnels devenant très limitée.

- ce n'est qu'au-delà de 1350°C.min^{-1} ($\simeq$ 20°C.s^{-1}) que la transformation $M \longrightarrow \gamma$ au chauffage s'effectue suivant un mécanisme unique de cisaillement

5) Au cours de cyclages thermiques successifs effectués entre l'ambiante et une température voisine de celle de A_f, la formation d'hétérogénéités de composition dans la matrice martensitique permet d'expliquer :

- la rétention d'une phase austénitique enrichie en éléments abaissant la température de son point M_s (Mo, Ti, Ni),

- l'évolution des températures des points de transformation M_s, A_s, A_f, par la modification des titres des phases martensitiques et austénitiques en présence, et ceci quel que soit le mécanisme de la transformation $M \longrightarrow \gamma$ (cisaillement ou diffusion).

Les effets du cyclage thermique disparaissent lorsque la vitesse de chauffage est telle que la formation d'hétérogénéités soit rendue impossible ($200°C.s^{-1}$), ou lorsque la température de cyclage ou le temps de maintien à cette température permettent la réhomogénéisation de l'acier.

La microstructure d'un échantillon cyclé thermiquement apparaît sous la forme de bandes fines ($l \simeq 300$ Å) alternées de phases martensitiques et austénitiques, qui présentent entre elles les orientations de KURDJUMOV - SACHS ou NISHIYAMA - WASSERMANN. Lorsque la vitesse de chauffage devient inférieure à $20°C.s^{-1}$, c'est-à-dire lorsque la diffusion intervient dans la transformation $M \longrightarrow \gamma$, les bandes deviennent plus larges et il apparaît des îlots d'austénite caractéristiques d'une croissance par diffusion analogues à ceux observés lorsque l'austénite est retenue après un maintien isotherme.

6) Les propriétés à la traction de l'acier maraging, après les différents traitements étudiés, sont en relation directe avec deux effets antagonistes : le durcissement de la phase martensitique qui augmente la résistance et diminue l'allongement et la présence d'austénite résiduelle qui affecte ces paramètres de façon opposée.

Les structures biphasées $M + \gamma$ obtenues soit par cyclage thermique, soit par maintien isotherme conduisent à des augmentations d'allongement plus importantes à la température ambiante qu'à 300°C parce que le point M_D de l'austénite résiduelle est situé à une température comprise entre la température ambiante et 300°C.

Un phénomène PORTEVIN - LE CHATELIER caractérisé par l'apparition de gros crochets de traction dans le domaine de la striction a été mis en évidence entre 260 et 450°C ; nous avons montré qu'il est lié à l'interaction des dislocations avec les atomes de molybdène, en particulier, parce que ce phénomène n'apparaît que dans les aciers synthétiques contenant du molybdène.

B I B L I O G R A P H I E

(1) C.G. BIEBER. - Met. Progress, 78, (1960), p. 99.

(2) R.F. DECKER, R.B.G. YEO, J.T. EASH, C.G. BIEBER.- Mater. Design. Engng., 55, (1962), p. 106.

(3) R.F. DECKER, J.T. EASH, A.J. GOLDMAN.- Trans. A.S.M., 55, (1962) p. 58.

(4) D.P. DAUTOVICH, S. FLOREEN. - Congrès "Stess Corrosion Cracking and Hydrogen embrittement of Iron base alloys", Unieux (1973) FRANCE

(5) G. LAPASSET, J.P. LAURENT.- Mécanismes de fragilisation par H_2 des aciers à haute résistance, C.R. contrat n°6801322, D.G.R.S.T., (1972).

(6) C. BATHIAS.- Qualité-Revue Pratique de contrôle industriel, 60, (1973) p.77.

(7) C. SERVANT.- Thèse, Orsay, (1972).

(8) E. JOLLES. - Thèse, Orsay, (1972).

(9) L. PRIESTER.- Thèse, Orsay, (1971).

(10) R. COURTIER.- Thèse, Nancy, (1972), C.N.R.S. = A06599.

(11) C. SERVANT, G. CIZERON, P. LACOMBE.- J.I.S.I., 1, (1973), p. 75.

(12) G. KRAUSS, A.R. MARDER.- Met. Trans., 2, (1971), p. 2343

(13) J.M. MARDER, A.R. MARDER.- Trans. A.S.M., 62, (1969), p. 1.

(14) F.J. SCHOEN, J.L. NILLES, M.S. OWEN.- Met. Trans., 2, (1971), p. 2489

(15) A.R. MARDER, G. KRAUSS.- Trans. A.S.M., 62, (1969), p. 957.

(16) J.M. CHILTON, C.J. BARTON, G.R. SPEICH.- J.I.S.I. (1970), p. 184.

(17) S. FLOREEN.- J. of Metals, Met. review 126, (1968), p. 115.

(18) P.C. MAXWELL, A. GOLDBERG, J.C. SHYNE.- Met. Trans., 1, (1970), p. 2759.

(19) R. BORRELLY.- Thèse, Lyon, (1965) n° d'ordre = 368.

(20) G. THOMAS.- Met. Trans., 2, (1971),p. 2373

(21) M.D. PERKAS.- Met. i Term. Obrab. Metallov, 7, (1970), p. 12.

(22) G.P. MILLER, W.I. MITCHELL.- J.I.S.I., 203, (1965), p. 895.

(23) G.R. SPEICH, P.R. SWANN.- J.I.S.I., 203, (1965), p. 480.

(24) A. GOLDBERG.- Trans. A.S.M., 62, (1969), p. 219.

(25) J.P. THEVENIN, G. CIZERON, P. LACOMBE.- Mém. Sci. Rev. Met., 4, (1971), p. 215.

(26) C.M. WAYMAN, C.J. ALSTETTER.- Acta Met., 10, (1962), p. 992.

(27) W.S. OWEN, F.J. SCHOEN, G.R. SRINIVASAN.- Phase Transformations, A.S.M., Metals Park, Ohio, (1970), p. 157.

(28) A.R. MARDER, G. KRAUSS.- Trans. A.S.M., 60, (1967), p. 651.

(29) G.R. SPEICH.- Trans. A.I.M.E., 245, (1969), p. 2535.

(30) G.R. SPEICH, H. WARLIMONT.- J.I.S.I., 206, (1968), p. 385.

(31) I-LIN-CHENG, G. THOMAS.- Trans. A.S.M., 61, (1968), p. 14.

(32) S.K.DAS, G. THOMAS.- Met. Trans., 1, (1970), p. 325.

(33) B.D. CULLITY.- Elements of X rays diffraction, Adison Weshley, (1959).

(34) W.A. RACHINGER.- J. Sci. Instr., 25, (1948), p. 254.

(35) A.R. STOCKES.- Proc. Phy. Soc. (G.B.), B 61, (1948), p. 382.

(36) A.M. LEVELUT.- Thèse, Orsay, (1968).

(37) A. CRALEVITCH, C. DUPUIS-PETITPAS, A. GUINIER.- Acta Met., 17, (1969), p. 1327.

(38) F. JEAN-LOUIS, G. CIZERON, J. PERRIER.- Mém. Sci. Rev. Met., 67, (1965), p. 495.

(39) C. SERVANT, G. MAEDER, G. CIZERON, P. LACOMBE.- Mém. Sci. Rev. Met., 58, (1971), p. 201.

(40) J. BURKE.- La cinétique des changements de phase dans les métaux, Masson, (1968).

(41) J.W.CHRISTIAN.- The theory of transformations in metals and allovs. Pergamon Press. (1965).

(42) S. FLOREEN, R.F. DECKER.- Trans. A.S.M., 55, (1962), p. 518.

(43) S. FLOREEN.- Trans. A.S.M., 57, (1964), p. 38.

(44) K. DETERT.- Arch. Eisenhütt., 37, (1966), p. 579.

(45) W.A. SPITZIG.- J. of Materials, 5, (1970), p. 140.

(46) D.T. PETERS, C.R. CUPP.- Trans. A.I.M.E., 236, (1966), p. 1420.

(47) D.T. PETERS.- Trans. A.I.M.E., 239, (1967), p. 1967.

(48) R.D. GARDWOOD, R.D. JONES.- J.I.S.I., 5, (1966), p. 512.

(49) J. MANENC, J. BOURGEOT.- Acta Met., 17, (1969), p. 891.

(50) Y.A. ALEKSENKO, G.P. KULINICHEV, M.D. PERKAS.- Fiz. Metal. Metalloved, 29, (1970), p. 335.

(51) A. CHRISTOV, R.W. LOWRY.- Scripta Met., 4, (1970), p. 485.

(52) K. SOENO, T. KURODA.- Trans. I.S.I. (Japan), 10, (1970), p. 369.

(53) V.B. SPIRIDINOV.- Met. i Term. Obrab. Metallov, 4, (1971), p. 2.

(54) A.F. YEDNERAL, M.D. PERKAS.- Fiz. Metal. Metalloved, 33, (1972), p. 315.

(55) A.F. YEDNERAL, O.P. ZHUKOV, M.D. PERKAS.- Met. i Term. Obrab. Metallov, 4, (1971), p. 9.

(56) J. BOURGEOT, Ph. MAITREPIERRE, J. MANENC, B. THOMAS.- "Fifth International Materials Symposium", Uni. of California, Berkeley, California, (1971).

(57) J. BOURGEOT, Ph. MAITREPIERRE, J. MANENC, B. THOMAS.- Mém. Sci. Rev. Met. 70, (1973), p. 125.

(58) K. SHIMIZU, H. OKAMOTO.- Trans. J.I.M., 12, (1971), p. 273.

(59) V.P. BRATILOV, V.M. KARDONSKIY.- Fiz. Metal. Metalloved, 28, (1969), p. 460.

(60) M.D. PERKAS, P.L. GRUZIN, A.F. YEDNERAL, B.M. MOGUTOV, Yu.L. RODIONOV, M.A. EREMENKO.- Met. i Term. Obrab. Metallov, 10, (1972), p. 2.

(61) A. GUINIER, G. FOURNET.- Small angle scattering of X rays, J. Wiley (1955).

(62) A. GUINIER.- Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, (1964).

(63) Y. RIQUIER, A. VILAIN.- Métallurgie VIII (Belgique), 3, (1968), p. 107.

(64) Y. RIQUIER, A. VILAIN.- Métallurgie VIII (Belgique), 3, (1968), p. 99.

(65) C. SERVANT, G. MAEDER.- 16ème colloque de Métallurgie, Saclay, juin 1973.

(66) D.L. CORN, A.R. WAZZAM.- J.I.S.I., 6, (1968), p. 600.

(67) S.S. RYZHAK et al.- Met. i Term. Obrat. Metallov, 2, (1972) p. 55.

(68) C.A. PAMPILLO, H.W. PAXTON.- Met. Trans., 3, (1972), p. 2895.

(69) G. ZAMBELLI, L. HAENNY.- Schweizer Archiv., 38, (1972) p. 23.

(70) A.J. SEDRIKS, J.V. CRAIG.- J.I.S.I., 3, (1965), p. 268.

(71) R.C. HALL, G.N. Mac INNIS, S. KLUZ.- J.I.S.I., (1969), p. 1310.

(72) NAM BUI, F. DABOSI.- Le Cobalt, 57, (1972), p. 192.

(73) A. GOLDBERG.- Effects of Thermal History on Composition Changes and Hardness in a Maraging Steel, University of California, (1967) UCRL 50207.

(74) L.N. BELYAKOV, V.L. NIKOLSKAYA, S.S. RYZHAK.- Met. i Term. Obrab. Metallov, 6, (1968), p. 26.

(75) N.F. LASHKO, L.N. BELYAKOV, L.V. ZASLAVSKAYA, L.I. POLYANICHEVA. Met. i Term. Obrab. Metallov, 10, (1968), p. 26.

(76) D.T. PETERS.- Trans. A.S.M., 61, (1968), p. 62.

(77) M. CLAIRET, G. CIZERON.- C.R. Acad. Sc., série C, 276, (1973), p. 1655.

(78) J.P. THEVENIN, G. CIZERON.- Métaux et Corrosion, 522, (1969), p. 70.

(79) A. GOLDBERG, D.G. O'CONNOR.- Nature , 213, (1967) p. 170.

(80) C. SERVANT, G. CIZERON, P. LACOMBE.- Mém. Sci. Rev. Met. 66, (1969), p. 53.

(81) S.V. GRACHEV, V.F. CHERVINSKY.- Fiz. métal. métalloved., 30, N°4, (1970), p. 851.

(82) A.F. YEDNERAL, M.D. PERKAS.- Fiz. Metal. metalloved., 30, N°2, (1970), p. 418.

(83) W.A. PETERSEN- Welding Journal, 43, (1964), p. 428 s

(84) A. GOLBERG - Welding Journal, May (1968) P. 1 s

(85) A. GOLDBERG - Trans. A.S.M. 61, (1968), p. 26.

(86) A. GOLDBERG, E.O. SNELL - 2nd Interamerican Conference on Materials Technology, Mexico City, August 24-27, (1970), U.C.R.L. 72099.

(87) R. KENNEDY, A.I. GRANT, A.J. KINNEAR, I.M. KILPATRICK - J.I.S.I. (1970), p. 601.

(88) V.F. CHERVINSKY, S.V. GRACHEV, V. Ya.ZUBOV - Fiz. Metal. Metalloved 29, (1970), p. 1036.

(89) V.I. ZEL'DOVICH, V.D. SADOVSKIY - Fiz. Metal. Metalloved, 34, (1972), p. 518.

(90) L.V. ZASLAVSKAYA, N.F. LASHKO, L.N. BELYAKOV, F.S. ANDREEVA, E.S. KAGAN- Met. i Term. Obrab. Metallov., 2, (1973), p. 39.

(91) A.A. PIGENKO, V.G. GOLOYADOV, A. Ya DONTSOVA - Met. i Term. Obrab. Metallov., 6, (1973), p. 20.

(92) J.K. ABRAHAM, J.S. PASCOVER - Trans. A.I.M.E., 245, (1969), p. 759.

(93) V.I. ZEL'DOVICH, V.D. SADOVSKIY - Fiz. Metal. Metalloved, 28, (1969) p. 715.

(94) O.A. ANKARA, A.S. SASTRI, D.R.F. WEST - J.I.S.I., 5, (1966), p. 509

(95) A. ANKARA - J.I.S.I., 9, (1970), p. 819.

(96) J.P. THEVENIN, G. BARREAU, G. CIZERON, P. LACOMBE - Mem. Sci. Rev. Met. 68, (1971), p. 827.

(97) E.M. BREINAN, G.S. ANSELL - Met. Trans., 1, (1970), p. 1513.

(98) J. GAGGERO, D. HULL - Acta Met., 10, (1962), p. 995.

(99) J.R.C. GUIMARAES, J.C. SHYNE - Met. Trans., 2, (1971), p. 2063.

(100) S.D. ANTOLOVICH, A. GOLDBERG, A. SAXENA - J.I.S.I., Sept., (1973), p. 622.

(101) L.E. POPE - Met. Trans., 3, (1972), p. 2152

(102) L.E. POPE, L.R. EDWARDS - Acta Met., 21, (1973), p. 281.

(103) H.J. NEUHAUSER, W. PITSCH - Arch. Eisenhüttenwes., 44, (1973) p. 235.

(104) W.C. LESLIE, R.L. MILLER - Trans. A.S.M., 57, (1964), p. 972.

(105) M. CLAIRET, J.P. THEVENIN, G. CIZERON - Mém. Sci. Rev. Met. 70 (1973), p. 23.

(106) J.P. THEVENIN, G. CIZERON, P. LACOMBE - Mem. Sci. Rev. Met. 68 (1971), p. 75.

(107) GRANJON - Chambre Syndicale des producteurs d'aciers fins et spéciaux, 12 rue de Madrid, Paris 8ème, Aviation, 1er juin 1967

(108) F.H. LANG, N. KENYAN - A.T.B. Métallurgie (Belgique), 11, N° 4 (1971), p. 216.

(109) C.E. WITHERELL - Weld. Eng., June, (1963).

(110) B.E. WARREN, B.L. AVERBACH, J; of Appl. Phys. 21, (1950) p. 595.

(111) B.E. WARREN, B.L. AVERBACH, J. of Appl. Phys. 23, (1952), p. 497.

(112) B.E. WARREN, Prog. in Métal Physicx (Pergamon Press), 8, p. 147.

(113) B.Y. PINES, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 103, (1955), p. 601.

(114) B.Y. PINES, A. F. SIRENKO, Sov, Phys. Cryst. 7, (1962), p. 15.

(115) J. ROFES-VERNIS, Metaux Corrosion Ind., 553, (1971), p. 321.

(116) A. GUINIER, Théorie et Technique de la Radiocristallographie (Dunod 1956) p. 568.

(117) E.F. BERTAUT, Acta Cryst., 5, (1952), p. 117.

(118) W.P. EVANS, R.W. BVENNEKE, Trans. A.I.M.E., 227, (1963), p. 447.

(119) K.W. ANDREWS, D.J. DYSON, S.R. KEOWN, Interpretation of Electron Diffraction Pattern, (ADAM HILGER).

(120) G. THOMAS, I LIN CHENG, J.R. MIHALISIN, Trans. A.S.M., 62, (1969) p. 852.

(121) G. MAEDER, C. SERVANT, G. CIZERON, P. LACOMBE - Mem. Sci. Rev. Met., 69, N° 4, (1972), p. 233.

(122) L. ROESCH, G. HENRY - Rev. Met., 66, (1969), p. 725.

(123) N.K. SOLDKOV, G.N. FILIMONOV - Met. i Term. Obrab. Metallov, 10, (1969), p. 33.

(124) I. TAMURA, T. MAKI, H. HATO - Trans. I.S.S. (Japan), 10 (1970), p. 163.

(125) T.J. KOPPENAL - Met. Trans, 3, (1972), p. 1549.

(126) K. BUNGARDT, W. SPYRA, A. V. D STEINEN - Arch. für das Eisenhüttenwesen 10, (1968), p. 719.

(127) J. CAISSO, Ministère de l'air, Publ. N° 357, (1960).

(128) J. FRIEDEL, Dislocations, Pergamon Press, (1964)

(129) J. SIMON, J. CAISSO, J. GUILLOT, P. VIOLAN - Mem. Sci. Rev. Met., 61, (1964), p. 841.

(130) J.F. FRIES - Thèse Orsay, (1972).

(131) Mme J. GUILLOT, J. GRILHE - Mem. Sci. Rev. Met., 69, (1972), p. 215

(132) Y. NAKADA, A. S. KEH - Acta Met., 18, (1970), p. 437.

(133) M.R. WINSTONE, R.D. RAVLINGS - Phys. Stat. Solidi, (A), 11, (1972), p. 115.

(134) P. DUBOTS, G. CIZERON - C.R. Acad. Sci., Série C, 278, (1974), p. 841

(135) J. L. ENGELHARD, J.K. O'DONNELL, P.R. MOULD, G.V. SMITH - J.S.I. 207, (1969), p. 371.

(136) M.J. ROBERTS, W.S. OWEN - Met. Trans, 1, (1970), p. 3203

(137) I. TAMURA, M. TOKIZANE, Y. ASHIDA - Trans. I.S.I. (Japan) 10, (1970), p. 188.

(138) J.D. BAIRD - Met. Rev., 149, (1971), p. 1

(139) Y. TOKUNAGA, T. KINOSHITA - Trans. J.I.M. (Japan), 12, (1971), p. 250

(140) P. MOUTURAT, M. ROMEGGIO, G. SAINFORT, G. CABANE - Mem. Sci. Rev. Met., 63, (1966), p. 1059

(141) S. SPOONER, H. RACK, D. KALISH - Met. Trans., 2, (1971), p. 836

(142) P. LEGENDRE, X. WACHE - Mem. Sci. Rev. Met., 61, (1964) p. 33

(143) G. SAUL, J.A. ROBERSON, A.M. ADAIR - Met. Trans., 1, (1970) p. 383

(144) M.A. KABLUKOVSKAYA, B.M. MOGUTNOV - Fiz. Metal. Metalloverd., 35, (1973), p. 791

(145) S.D. ANTOLOVICH, A. SAXENA, G.R. CHANANI - Met. Trans., 5, (1974), p.623

(146) G. LE CAER - Thèse, Nancy, (1974)

(147) A.F. EDNERAL, V.I. KIRIENKO, L.P. POTAPOV - Doklady, Akad. Nauk. S.S.S.R., 213, (1973), p. 567.

ANNEXE I

COMPOSITION, PROPRIETES, APPLICATIONS DES ACIERS MARAGING A 18 % NI

1) Composition et propriétés des aciers maraging

Diverses publications (17, 42, 1' à 8'), dans lesquelles sont rassemblées un grand nombre de références, sont consacrées aux propriétés générales des aciers maraging. Ces propriétés ainsi que la composition des nuances classiques sont répertoriées dans le tableau suivant*:

		Psi / hbar	Nuance d'acier 200 / 140	250 / 170	300 / 205	350 / 240
Composition nominale %	Nickel		18	18	18	17,5
	Cobalt		8,5	8	9	12,5
	Molybdène		3	5	5	3,8
	Titane		0,2	0,4	0,6	1,8
Propriétés mécaniques après recuit à 820°C						
Limite d'élasticité à 0,2 %		hbar	65 - 80			83
Charge de rupture		hbar	100 - 108			114
Allongement sur $4\sqrt{A}$		%	19 - 21			20
$5,65\sqrt{A}$		%	14 - 16			15
Striction		%	70 - 75			70
Dureté		Vickers	280 - 320			345
		Rockwell	27 - 32			35
Propriétés mécaniques à la suite du traitement thermique complet (après traitement de durcissement de 3 h à 480°C)						
Limite d'élasticité à 0,2 %		hbar	131-145	161-182	178-208	244
Charge de rupture		hbar	137-151	165-188	182-213	246
Allongement sur $4\sqrt{A}$		%	12-17	11-13	8-12	9
$5,65\sqrt{A}$		%	9-13	8-10	6-9	7
Striction		%	35-70	35-60	30-50	35
Charge de rupture sur éprouvette entaillée / Charge de rupture			1,55-1,65	1,35-1,55	1,46-1,50	0,5-0,65
Module d'élasticité E		10^3 hbar	18	18,6	19	19,4
Module de rigidité		10^3 hbar	—	7,2	—	7,4
Facteur d'intensité de contrainte Kic		hbar . $\sqrt{mm}$	350-570	320-520	280-450	110-170
Coefficient de Poisson			0,26	0,30	0,30	0,26
Résilience charpy V - énergie de rupture à 20°C		daJ/cm²	4,5-9	2,5-5	2-4	1-3
Dureté		Vickers	430-480	500-560	540-620	620-680
		Rockwell	43-46	48-52	51-56	56-59
Contraction linéaire pendant le traitement de vieillissement		%	0,04	0,06	0,08	0,08

* Rev. Nickel - n°33, Dec. 1971.

Actuellement, d'autres nuances ont été envisagées, soit pour des besoins spécifiques (résistance à la corrosion, amélioration de la résilience, aciers moulés...), soit pour accroître encore les propriétés mécaniques. Ainsi, en augmentant les pourcentages respectifs de cobalt et de titane, la nuance "350" a été mise au point (voir tableau ci-dessus et réf. 9') ; une nuance "400" ($\sigma_R \simeq 270$ hbar, $A \simeq 5$ %) a même été proposée, dans laquelle le pourcentage de nickel est abaissé tandis que les titres en cobalt et en molybène ont été augmentés (13 Ni-15 Co-10 Mo-0,2 Ti ; réf. 10'). On peut signaler aussi des nuances où le pourcentage en cobalt est accru et celui en molybdène réduit pour éviter les ségrégations (18 Ni-15 Co-3 Mo-Ti, Al, V, Zr ; $\sigma_R \simeq 180$ hbar, $A \simeq 11$ % ; Réf. 11'). Des essais ont également été tentés dans le but d'augmenter la résistance à la corrosion et la résilience en ajoutant du chrome et en réduisant le pourcentage de nickel (6/7 Ni-12/13 Cr-7 Co-3,5/4 Mo ; $\sigma_R \simeq 150$ hbar, $A \simeq 13$ % ; Réf. 12'), (7 Ni-10 Cr-10 Co-5,5 Mo ; Réf. 13'). On a également essayé de réduire la quantité de cobalt qui est un constituant onéreux (20 Ni-3 Co-4,6 Mo-0,3 Ti-0,15 Al ; $\sigma_R \simeq 150$ hbar, $A \simeq 9$ % ; Réf. 14').Les aciers maraging susceptibles d'être moulés, ne comportent qu'un pourcentage réduit en titane (16,5 Ni-9 Co-4 Mo-0,1 Ti ; $\sigma_R \simeq 160$ hbar, $A \simeq 6$ % ; Réf. 15'). Ces différents types d'acier maraging font encore l'objet de nombreuses recherches, principalement en vue d'améliorer leur résistance, à la corrosion sous contrainte, à la fragilisation par l'hydrogène, et à la fatigue.

Les aciers de type maraging trouvent leurs principales applications dans le cas de pièces soumises à des contraintes importantes et/ou de formes complexes, donc d'usinage délicat. En effet, la relative "douceur" de la martensite avant vieillissement ($\sigma_R \simeq 100$ hbar, $\sigma_{E0,2} \simeq 75$ hbar, $A \simeq 17$ %) permet un usinage classique sans difficulté ; le vieillissement ultérieur ne modifie que peu les dimensions (contraction linéaire pendant le vieillissement = 0,06 à 0,08 %), de telle sorte que les pièces peuvent le plus souvent être directement utilisées. Les aciers maraging permettent également de réaliser des pièces de grandes dimensions travaillant sous de fortes contraintes dans l'industrie aérospatiale (trains d'atterrissage, corps de fusées, ferrures d'attaches de voilure...).

Leurs propriétés aux basses températures (pas de variation brusque de la résilience jusqu'à - 196°C) font qu'ils sont employés dans l'industrie cryogénique (roulements, boulons). Du fait de leurs propriétés mécaniques et de leur facilité d'usinage, ils peuvent aussi être utilisés pour des applications très diverses telles que les matrices de forge, les moules pour matières plastiques, des pièces d'horlogerie.

Nous terminerons ce paragraphe concernant les aciers maraging en donnant des exemples précis d'applications relevés dans le bibliographie.

2) Exemples d'applications industrielles de l'acier maraging

Aérospatial

Corps d'étage propulsif : Coralie, 2ème étage du lanceur européen Eldo (Ø 2000mm). S^{té} N.I.A.S. (Rev.Nickel.Avril 71)

Réservoir sphérique haute pression équipant les engins balistiques MSBS (Ø 220 mm). Sud Aviation. (Chambre Syndicale des producteurs d'aciers fins et spéciaux, Aviation, 1er juin 1967, p. 87)

Eléments du train d'atterrissage du Super VC 10 (Rev.Nickel Juin 69)

Ferrure d'attache de voilure, nervure de voilure de Mirage F_1 (L = 800 mm) (Aciers Spéciaux n° 22, 1973, p.14)

Suspension du véhicule d'exploration lunaire. S^{té} Boeing USA. (Rev. Nickel, Déc. 71)

Trains d'atterrissage d'hélicoptères (SIKORSKY, WESTLAND, AGUSTA), éjecteurs de charges sur avions, mécanismes de commande de gouvernes (Traitement Thermique, 80, 1973, p. 51)

Génie Militaire

Pont léger dépliable de 24 mètres (poids 12 tonnes). G.B. (Rev. Nickel, Déc. 71).

Moulage

Orifices d'injection de moules pour Zamak. Allemagne.
(Rev. Nickel, Mars 72)

Inserts de coquilles à coulée sous pression d'aluminium.
Italie. (Rev. Nickel, Avril 69).

Forgeage

Poinçons de filage (L = 356 mm, Ø 29 mm). USA.
(Rev. Nickel Juillet 65).

Porte-matrices récupérables pour le forgeage à froid de boulons pour l'industrie automobile. USA.
(Rev. Nickel, Déc. 65).

Mandrin de formage à froid pour production de tuyaux en acier inoxydable (Ø 25 mm). Allemagne.
(Rev. Nickel, juin 72)

Automobile

Bielles et arbre de transmission de la voiture de course Alfa-Roméo type 33,3. Italie.
(Rev. Nickel, Nov. 72)

Mesures

Transmission souple d'un banc de mesure de poussée de moteur de fusée. USA.
(Rev. Nickel, Juin 64)

Anneaux d'étalonnage de dimension réduite et de grande sensibilité (h = 300 mm, poids = 35 kgf, charge = 350 tonnes). G.B.
(Rev. Nickel, Avril 69).

Petite mécanique

Chiens de fusil (fusil automatique A 300 Beretta). Italie.
(Rev. Nickel, Nov. 72).

Industrie nucléaire

Centrifugeuses pour la séparation isotopique de l'uranium
(Bull. d'inf. ATEN, 107, (1974), p. 5).

ANNEXE II

DEDOUBLEMENT DU PROFIL DU A $K\alpha_1\alpha_2$

Il existe plusieurs méthodes de séparation du doublet $K\alpha_1\alpha_2$ (16' à 19',34) fondées chacune sur différentes hypothèses ; la plus simple, qui peut être mise en oeuvre graphiquement est celle de RACHINGER (34), que nous avons utilisée, en la modifiant quelque peu et en la programmant.

Cette méthode suppose qu'il existe un bruit de fond bien défini et un point pour lequel l'intensité diffractée n'est due qu'à une seule composante du doublet. Cette dernière remarque fait que cette méthode peut être contestée pour des profils très élargis, mais elle a donné de bons résultats dans le cadre de notre étude.

Elle part de l'hypothèse que les deux pics respectivement dus aux réflexions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont de même forme et que le rapport R entre les intensités $I_{K\alpha_2}$ et $I_{K\alpha_1}$ est égal à 0,50. En appelant $\Delta(2\theta)$ l'écart angulaire entre deux faisceaux diffractés correspondant respectivement à $\lambda_{K\alpha_1}$ et $\lambda_{K\alpha_2}$ pour l'angle de Bragg θ de la réflexion considérée $-\Delta(2\theta)$ étant considéré comme constant le long du profil- on obtient la relation suivante entre $I_{K\alpha_1}$ et $I_{K\alpha_2}$:

$$I_{K\alpha_1}(2\theta) = I_{K\alpha_1\alpha_2}(2\theta) - RI_{K\alpha_1}\left[2\theta - \Delta(2\theta)\right] \quad [1]$$

$I_{K\alpha_1\alpha_2}(2\theta)$ étant le profil expérimental obtenu.

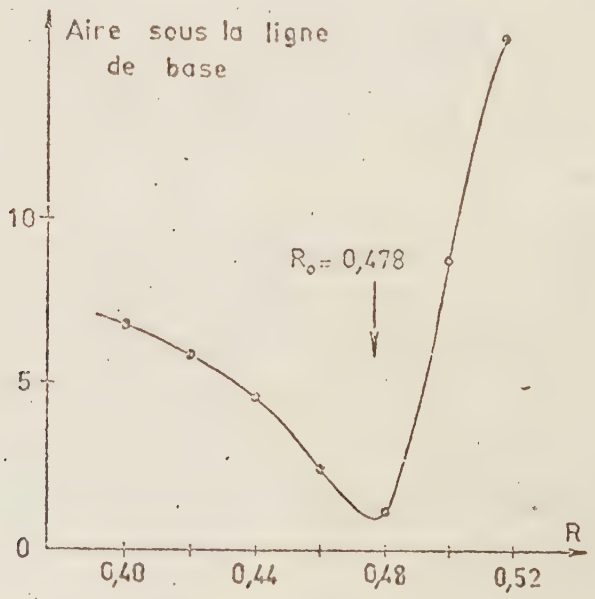
Il a été constaté (20') que le rapport R pouvait varier entre 0,45 et 0,54 ; ce paramètre dépend donc, non seulement des caractéristiques du rayonnement incident, mais aussi de la nature du métal et de son état structural.

Les profils de diffraction ont été dédoublés en appliquant la méthode de RACHINGER, modifiée du fait que R a été déterminé avant d'effectuer le dédoublement proprement dit. En faisant varier R de 0,45 à 0,55, on peut obtenir par la relation [1] différents profils $I_{K\alpha_1}$.

On constate alors que, pour certaines valeurs de R, les intensités $I_{K\alpha_1}$ correspondant à la base du profil opposée à celle qui a servi de départ à la séparation du doublet, deviennent négatives : c'est-à-dire que le profil calculé passe en dessous de la ligne de base. La valeur R_0 - qui est en fait à retenir - est celle qui correspond à une aire négative minimale (cf. figure) ; lorsque $R < R_0$, la variation est lente, tandis qu'elle est très rapide pour $R > R_0$. La détermination de R_0 peut donc ne pas être une opération négligeable. Une étude semblable a été faite par J. MIGNOT et al. (21'), par décomposition à l'aide de la méthode de GANGULEE (19') : ces auteurs ont observé une variation de R semblable à celle que nous avons déterminée.

Dans la présente étude, la valeur de R trouvée dans chaque cas a été peu différente de 0,48.

Pour programmer cette méthode, il faut que le pas d'enregistrement soit un sous-multiple de $\Delta(2\theta)$, ce qui était le cas pour les pics $\{211\}$ considérés $\left[\Delta(2\theta) \simeq 0{,}30° \text{ et pas } = 0{,}02°\right]$. Dans le cas général, il n'en est pas ainsi et pour tourner cette difficulté, on peut, par exemple, décomposer le profil en série de Fourier et calculer les ordonnées de ce même profil avec un pas qui est un sous-multiple de $\Delta(2\theta)$, ou bien faire ce calcul graphiquement. Pour diminuer le temps de calcul, le test a généralement consisté à minimiser la valeur de $I_{K\alpha_1}(2\theta_2)$, qui doit théoriquement être nulle ($2\theta_2$ est la borne de l'intervalle de définition du profil expérimental $I_{K\alpha_1\alpha_2}$, du côté de la réflexion due à $K\alpha_2$).



ANNEXE III

DEPOUILLEMENT DES COURBES EXPERIMENTALES SUIVANT L'EQUATION DE JOHNSON - MEHL :

$$y = \frac{C_o - C_t}{C_o - C_\infty} = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right]$$

ou bien : $C_t = C_o - (C_o - C_\infty)\left(1 - \exp\left[-(kt)^n\right]\right)$

Dans le cas général, seules les valeurs C_o et C_t sont expérimentalement mesurées. Trois inconnues restent à déterminer, soit : C_∞ , k, n.

1) Méthode mathématique :

En supposant que la loi envisagée s'applique et que l'on puisse donner une valeur approchée aux trois paramètres cherchés, on doit trouver une courbe théorique, dans la marge d'erreur de la courbe expérimentale, en modifiant par approximation les valeurs de ces paramètres.

Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés qui consiste ici à déterminer les valeurs de C_∞ , k et n pour lesquelles la somme des carrés

$$S = \left\{ \underbrace{C_t}_{C_t \text{ expérimental}} - \underbrace{\left[C_o - (C_\infty - C_o)\left(1 - \exp\left[-(kt)^n\right]\right)\right]}_{C_t \text{ théorique}} \right\}^2$$

est minimale.

Il suffit alors de résoudre le système suivant de 3 équations non linéaires à 3 inconnues :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial S}{\partial C_\infty} = F\ (C_\infty , k, n) = 0 \\ \dfrac{\partial S}{\partial k} = G\ (C_\infty , k, n) = 0 \\ \dfrac{\partial S}{\partial n} = H\ (C_\infty , k, n) = 0 \end{cases}$$

Ce système peut être ramené à la résolution d'un système de trois équations linéaires à 3 inconnues par une méthode itérative. A chaque itération, les valeurs de C_∞, k et n convergent vers les limites cherchées et on obtient les équations de récurrence suivantes :

$$\begin{cases} C_{\infty}{}_{i+1} = C_i - \varepsilon_i \\ k_{i+1} = k_i - \eta_i \\ n_{i+1} = n_i - \xi_i \end{cases}$$

$\varepsilon_i, \eta_i, \xi_i$ sont alors les solutions d'un système de trois équations linéaires à 3 inconnues, qui s'écrit :

$$\begin{cases} \varepsilon_i \frac{\partial F_i}{\partial C_\infty} + \eta_i \frac{\partial F_i}{\partial k} + \xi_i \frac{\partial F_i}{\partial n} = F_i \\ \varepsilon_i \frac{\partial G_i}{\partial C_\infty} + \eta_i \frac{\partial G_i}{\partial k} + \xi_i \frac{\partial G_i}{\partial n} = G_i \\ \varepsilon_i \frac{\partial H_i}{\partial C_\infty} + \eta_i \frac{\partial H_i}{\partial k} + \xi_i \frac{\partial H_i}{\partial n} = H_i \end{cases}$$

Une programmation sur ordinateur permet de déterminer C_∞, k, n avec une précision suffisante au bout d'un nombre restreint d'itérations à partir des valeurs approchées introduites.

2) Détermination des valeurs approchées C_∞, k, n

Si les valeurs introduites au départ sont trop différentes des valeurs théoriques, le système précédent diverge. Pour éviter les tâtonnements trop longs, on peut procéder de la façon suivante ;

L'équation de JOHNSON-MEHL s'écrit aussi :

$$\exp\left[-(kt)^n\right] = 1 - y$$

En prenant deux fois de suite les logarithmes de chaque membre, on arrive à :

$$\text{Log Log } \left(\frac{1}{1 - y}\right) = n \text{ Log } k + n \text{ Log } t$$

En appelant $\Delta C_t = C_o - C_t$ et $\Delta C_\infty = C_o - C_\infty$, l'équation précédente devient :

$$\text{Log Log } \left(\frac{\Delta C_\infty}{\Delta C_\infty - \Delta C_t}\right) = n \text{ Log } k + n \text{ Log } t$$

Si la réaction étudiée obéit à la loi de JONHSON-MEHL et si la valeur de ΔC_∞ est suffisamment proche de la valeur réelle, la courbe $\text{Log Log } \left(\frac{\Delta C_\infty}{\Delta C_\infty - \Delta C_t}\right) = f \text{ (Log t)}$ est une droite.

- ΔC_∞ approché est donc la valeur pour laquelle la courbe se rapproche le plus d'une droite.

- n approché est la pente de cette droite.

- k approché peut être déterminé en utilisant la remarque suivante :

Si l'on considère une valeur du temps égale à $\frac{1}{k}$, et en prenant pour n la valeur 1, l'équation de JOHNSON-MEHL s'écrit :

$$y \left(\frac{1}{k}\right) = 1 - \exp (- 1) = 0{,}6321$$

$\frac{1}{k}$ est dans ce cas le temps au bout duquel la fraction transformée est égale à 0,632 ou bien lorsque $\Delta C_t = 0{,}632\ \Delta C_\infty$.

Remarques :

1) Les différentes valeurs de $\text{Log Log } \left(\frac{\Delta C_\infty}{\Delta C_\infty - \Delta C_t}\right)$ pour différents ΔC_∞ sont calculées par un programme.

2) Dans le cas où C_t tend vers une asymptote, la valeur de C_∞ est la valeur de cette asymptote. La détermination de n et de k est simplifiée et se réduit à un système de deux équations à deux inconnues :

$$\text{Log Log } \frac{\Delta C_\infty}{\Delta C_\infty - \Delta C_{t_1}} = n \text{ Log } k + n \text{ Log } t_1$$

$$\text{Log Log } \frac{\Delta C_\infty}{\Delta C_\infty - \Delta C_{t_2}} = n \text{ Log } k + n \text{ Log } t_2$$

ANNEXE IV

A) NATURE DES PRECIPITES DANS LES ACIERS DE TYPE MARAGING D'APRES LA LITTERATURE

Composition (pondérale)					Traitement		Nature des précipités	Ref
Ni	Co	Mo	Ti	Autres				
17,96	7,61	4,87	0,35	0,12 AL	3h	485°C	Ni_3 Mo ou $(Ni\ Fe\ Co)_3$ Mo	22'
18,98	7,14	4,66	0,22	0,05 "				
18,0	7,85	4,72	0,44	0,04 "				
18,7		5,05			100h	500°C	Ni_3 Mo	23'
18	7	5	0,3	0,1 AL	3h	480°C	Ni_3 Mo + Ni_3 Ti	24'
17,2	8,0	4,9	0,52		3h	480°C	Ni_3 Mo	25'
					41h	480°C	Fe_3 Mo	
17,3	8,27	4,88	0,42	0,11 AL	8h	485°C	Ni_3 Mo + σ Fe Ti	26'
18,97	9,91	4,46	0,44	0,05 AL	3h	480°C	Ni_3 Mo + Ni_3 TI	58
18,0	6,6	4,7	0,38	0,10 AL	3h	480°C	Ni_2 Mo Fe + σ Fe Mo	28'
18,3	8,2	4,8	0,51	0,09 "	3h	480°C		
17,7	8,4	4,9	0,35	0,10 "	3h	480°C		
18,1	7,9	4,7	0,44	0,11 "	3h	480°C		
17,4	8,0	4,9	0,38	0,09 "	64h	480°C		
17,7	7,6	4,7			30h	480°C		
18,5		7,1			1h	500°C	Disque CFC ($a \simeq 4,1$Å)	
					3h	550°C	Fe_2 Mo	
18,1	7,9	6,6			3h	500°C	Disque CFC ($a \simeq 4,1$Å)	22
					3h	550°C	Fe_2 Mo	
14,4	7,5	5,1	0,4		3h	600°C	Fe_2 Mo + Ni_3 Ti	
18,2	7,0	4,8	0,4		3h	480°C		
16,3	10,0	5,5			1h	525°C	$(Fe\ Ni\ Co)_2$ Mo	29'
18	7,75	5,15	0,41		14h	480°C	Ni_3 Mo	19
16,8		5,0			1h	520°C	$(Fe\ Ni)_2$ Mo	30'
					1h	600°C		
					1h	650°C		
18,1	8,84	4,98	0,77		3h	485°C	Ni_3 Mo + σ Fe Ti	27'

Composition (pondérale) Ni	Co	Mo	Ti	Autres	Traitement		Nature des précipités	Ref.
15	20	8			1000h 1000h	450°C 550°C	Phase P (Fe Ni Mo)	31'
12,9	15,0	10,0	0,3		4h Survieilli 500h	480°C 600°C	σ Fe Mo (Fe Co)$_7$ Mo$_6$	10' 32'
16,2 12,0	14,7 15,0	5,4 10,5				520°C 520°C	(Fe Ni Co)$_2$ Mo	55'
17,6	9,3	5,4	0,6		20h	500°C	Fe$_2$ Mo + Ni$_3$ Ti	33'
23,6		7,86			1,5h	480°C	Ni$_3$ Mo	59'
10 10	10	10 10			16h 16h Survieilli	500°C 500°C	σ Fe Mo μ(Fe Co)$_7$ Mo$_6$	34'
17,75 17,75 17,70	7,80 7,84	4,03 4,07 4,64	0,37	0,074l	6h 3h 22h	540°C 480°C 540°C	σ Fe Mo σ Fe Mo + Ni Ti + (Ni Al) σ Fe Mo	35'
18,3	11,9	4,72	1,42	0,13Al	3h 3h	427°C 510°C	Phase P (Fe Ni Mo) Ni$_3$ Mo + σFe Ti	36'
12,2		10,2			16h 16h 8h	450°C 500°C 550°C	 (Fe Ni) Mo (Fe Ni)$_2$ Mo	37' 38'
18,6	8,14	2,8	0,21	0,05Al	24h	375 à 480°C	δ Ni Mo prépondérant	39'
17,75	8,08	5,0	0,23	0,07Al	3h	480 à 740°C	Fe Mo prépondérant	

B) DISTANCES INTERRETICULAIRES DES DIFFERENTS PRECIPITES SUSCEPTIBLES DE SE FORMER DANS LES ACIERS MARAGING

Ni_3 Mo	Fe_2 Mo	Fe Mo	$(Fe\ Co)_7$ Mo	Ni_3 Ti	Fe_2 Ti	Ni Mo	Phase P (Fe Mo Ni)
A S T M	A S T M	A S T M	A S T M	A S T M	A S T M	Ref 39'	Ref 36'
3,350	4,10	9,19	8,47	4,39	2,40	4,07	2,65
3,230	3,87	6,49	4,27	3,90	2,20	2,88	2,391
3,060	3,63	4,81	4,05	2,56	2,04	2,38	2,381
2,620	2,82	4,59	3,91	2,21	2,00	2,03	2,332
2,527	2,36	4,26	3,45	2,13	1,96	1,82	2,237
2,224	2,18	4,10	3,20	2,07	1,83	1,47	2,190
2,220	2,05	3,86	2,82	1,95	1,77	1,29	2,175
2,112	2,02	3,32	2,72	1,72	1,62	1,23	2,137
2,035	1,98	3,24	2,51	1,54	1,38		2,102
1,969	1,37	3,12	2,37	1,51	1,34		2,101
1,951	1,33	3,06	2,27	1,330	1,30		2,078
1,784	1,29	2,90		1,276	1,25		2,067
1,622	1,23	2,69		1,173	1,22		2,041
1,569	1,18	2,58		1,095	1,20		2,031
1,554	1,09	2,54		1,087			1,985
1,553	1,04	2,48		1,068			1,925
1,523		2,32		1,046			1,910
1,466		2,29		1,038			1,901
1,280				1,027			1,829
1,267				0,974			1,317
1,191				0,940			1,307
1,186				0,920			1,300
1,113				0,831			1,285
1,101							1,277
1,094							1,260
1,085							1,238
1,075							1,194
1,065							1,189
1,056							1,175

B I B L I O G R A P H I E A N N E X E

(1') C.J. NOVAK, L.M. DIRAN - J. of Metals, 3, (1963), p. 200

(2') J. PITAUD - Rev. Nickel, 29, (1963), p. 131

(3') W. STEVEN - I.S.I. Special Report 86, (1964), p. 115 et p. 134

(4') G.P. CONTRACTOR - J. of Metals, 8, (1966), p. 18

(5') S. FLOREEN, R.F. DECKER - Trans A.S.M., 56, (1963), p. 403

(6') P. LEGENDRE - Kobalt, 29, (1965), p. 153

(7') C. ELGHOZI - Kobalt, 29, (1965), p. 161

(8') M. D. PERKAS - Met. i Term : Obrab. Metallov., 6, (1968), p. 2

(9') G.W. TUFFNELL, R.L. CAIRNS - A.S.M. Trans. Quat., 61, (1968), p. 708

(10') A. MAGNEE, P. VIATOUR, J.M. DRAPIER, D. COUTSOURADIS, L. HABRAKEN - Le Cobalt, 1, (1973), p. 3

(11') S. FLOREEN - J.I.S.I., 7, (1969), p. 484

(12') V.I. KUCHERYAVYI, N.V. ULYANOVA - Met. i Term. Obrab. Metallov, 4, (1971), p. 14

(13') R.L. CATON, G.N. MANIAR - Le Cobalt, 55, (1972), p. 92

(14') D.A. LITVINENKO - Met. i Term. Obrab. Metallov, 6, (1968), p.35

(15') Melle M.T. LEGER, J.P. AYMARD - Rev. Met., 12, (1973), p. 783

(16') A. YUSUK, R. TEKIZ - C.R. Acad. Sci, t. 269, série B, (1964), p. 772

(17') A. PAPOULIS - Rev. Sci. Instr. 26, (1955), p. 423

(18') D.T. KEATING - Rev. Sci. Instr., 30, (1959), p. 725

(19') A. GANGULEE - J. Appl. Cryst., 3, (1970), p. 272

(20') P. PARNIERE - Communication personnelle

(21') J. MIGNOT, R. BERTHET, D. RONDOT - C.R. Acad. Sci., t. 275 série B, (1972), p. 33

(22') B.G. REISDORF, Trans. A.S.M., 56, (1963), p. 783

(23') G.R. SPEICH, Trans. A.I.M.E., 227, (1963), p. 1426

(24') A.J. BAKER, P.R. SWANN, Trans. A.S.M., 57, (1964) p. 1008

(25') H. MARCUS, L.H. SCHWARTZ, M.E. FINE, Trans. A.S.M., 59, (1966) p. 468

(26') J. M. CHILTON, C.J. BARTON, Trans, A.S.M., 60, (1967), p. 528

(27') W.A. SPITZIG, J.M. CHILTON, C.J. BARTON, Trans. A.S.M., 61, (1968), p. 635

(28') W.R. BANDI, J.L. LUTZ, L.M. MELNICK, J.I.S.I., 3, (1969), p. 348

(29') A.F. YEDNERAL, M.D. PERKAS, Fiz. Metal. Metalloved. 26, (1968), p.836

(30') A.F. YEDNERAL, M.D. PERKAS, Fiz. Metal. Metalloved., 28, (1969), p.862

(31') D.J. ABSON, J.A. WHITEMAN, J.I.S.I., 6, (1970), p. 594

(32') J.M. DRAPIER, P. VIATOUR, A. MAGNEE, D. COUTSOURADIS, Le Cobalt, 50, (1971), p. 29

(33') A.F. EDNERAL, M.D. PERKAS, Met. i Term. Obrab. Metallov., 4, (1969) p. 18

(34') N. LAMBERT, P. VIATOUR, J.M. DRAPIER, D. COUTSOURADIS, Mem. Sci. Rev. Met., 67, (1970), p. 459

(35') B.R. BANERJEE, J.J. HAUSER - Transformation and hardenability in Steels - Climax Molybdenum - Michigan (1967), p. 133

(36') H.J. RACK, D. KALISH, Met. Trans., 2, (1971), p. 3011

(37') J. BOURGEOT, Ph. MAITRE PIERRE, J. MANENC, B.J. THOMAS, Mem. Sci. Rev. Met., 70, (1973), p.125

(38') J.M. GENIN, G. LE CAER, Ph. MAITRE PIERRE, B.J. THOMAS, Scripta. Met., (1974)

(39') Nam BUI, B. PIERAGGI, F. DABOSI - Metallurgie (Belgique) 14, (1974), p. 66